ZEMENTMINERALISATION IN FOSSILEN KORALLENRIFFEN

Eine petrographische und geochemische Faktorenanalyse

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Geowissenschaften
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

IBRAHIM A. MIRSAL

aus Port-Tewfik/Suez
Ägypten

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

ZEMENTMINERALISATION IN FOSSILEN KORALLENRIFFEN

Eine petrographische und geochemische Faktorenanalyse

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Geowissenschaften
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

IBRAHIM A. MIRSAL

aus Port-Tewfik/Suez
Ägypten

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Als Dissertation vom Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Marburg/Lahn angenommen am: 16.10.1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: Professor Dr. H. Zankl
Mitberichterstatter: Professor Dr. G. Stork
Tag der mündlichen Prüfung: 24.07.1978

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
1.0 Einleitung	1
1.1 Hohlraumfüllung in Korallenriffen ..	3
1.2 Die bearbeiteten Gebiete - Ihre geologischen Merkmale und ihre geographische Lage	5
1.2.1 Wirbelau	5
1.2.2 Feichtenstein und Adnet	8
1.3 Terminologie	10
2.0 Petrographische Beschreibung der Proben.	11
2.1 Die Wirbelauer Proben.....	11
2.2 Die Feichtensteiner Proben.....	15
2.3 Die Adneter Proben.....	16
3.0 Analytisch-chemische Untersuchungen.....	20
3.1 Ziele und Art der Analysen.....	20
3.2 Probennahme.....	22
3.3 Atomabsorption als Methodik.....	23
3.4 Die gemessenen Elemente - Ihre Verhältnisse in marinen Karbonaten und ihr Verhalten während der Diagenese.	25
3.4.1 Magnesium.....	25
3.4.2 Natrium.....	26
3.4.3 Strontium.....	29
3.4.4 Kalium.....	32
3.5 Die Analysenergebnisse.....	34
3.5.1 Calcium in den untersuchten Proben.....	34
3.5.2 Magnesium in den untersuchten Proben.....	34
3.5.2.1 Mg^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse	38
3.5.2.2 Mg^{2+}/Na^{+}-Verhältnisse.	40
3.5.2.3.Mg^{2+}/Sr^{2+}-Verhältnisse	42
3.5.2.4 Mg^{2+}/K^{+}-Verhältnisse..	42
3.5.3 Natrium in den untersuchten Proben.....	45
3.5.3.1 Na^{+}/Ca^{2+}-Verhältnisse.	48
3.5.3.2 Na^{+}/Sr^{2+}-Verhältnisse.	49
3.5.3.3 Na^{+}/K^{+}-Verhältnisse...	49

Seite

3.5.4 Strontium in den untersuchten Proben..... 53

3.5.4.1 Sr^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse 56

3.5.4.2.Sr^{2+}/K^{+}-Verhältnisse.. 56

3.5.5 Kalium in den untersuchten Proben..... 59

3.5.5.1 K^{+}/Ca^{2+}-Verhältnisse.. 61

3.5.6 Zusammenfassung..... 64

4.0 Untersuchung der stabilen Isotopen des Sauerstoffs und Kohlenstoffs..... 68

4.1 Einleitung..... 68

4.2 Methodik..... 69

4.3 Isotopengehalt der untersuchten Proben..... 70

4.3.1 Die δO^{18}-Verhältnisse..... 70

4.3.2 Die δC^{13}-Verhältnisse..... 71

4.4 Diskussion der Isotopenanalysenergebnisse..... 76

4.5 Zusammenfassung..... 77

5.0 Statistische Analyse der erzielten Ergebnisse..... 78

5.1 Einleitung..... 78

5.2 Faktorenanalyse als statistische Methode..... 80

5.2.1 Die R-Analyse..... 81

5.2.2 Die Q-Analyse..... 84

5.3 R-Analyse der erzielten Ergebnisse.. 85

5.3.1 Interpretation der Faktoren... 90

5.3.1.1 Einleitung..... 90

5.3.1.2 Faktor I (Na^{+}, K^{+}, Sr^{2+}, δO^{18})..... 93

5.3.1.3 Faktor II (Mg^{2+}, Sr^{2+}, K^{+}, δO^{18}, δC^{13})..... 93

5.3.1.4 Faktor III (Ca^{2+}, Sr^{2+}, K^{+}, δO^{18}, δC^{13}). 94

5.4 Q-Analyse der erzielten Ergebnisse.. 94

5.4.1 Die Wirbelauer Proben..... 94

Seite

5.4.1.1. Faktor I (Mineralogie..... 96
5.4.1.2. Faktor II (Temperatur) 98
5.4.1.3. Faktor III (Salinität) 98
5.4.1.4. Schlußfolgerungen 98
5.4.2. Q-Analyse der Feichtensteiner Proben 99
5.4.2.1. Faktor I (Mineralogie)... 101
5.4.2.2. Faktor II (Temperatur) 101
5.4.2.3. Faktor III (Salinität) 102
5.4.2.4. Schlußfolgerungen 102
5.4.3. Die Adneter Proben 102
5.4.4. Zusammenfassung 104

6.0. Entwurf eines Modells für die Hohlraumfüllung in Korallenziffen 106
6.1. Die frühdiagenetische Phase 106
6.2. Die Übergangsphase 107
6.3. Die spätdiagenetische Phase 107

7.0. Abschließende Diskussion 108

Zusammenfassung 111

Literaturverzeichnis 112-120

Abbildungen:

		Seite
Abb. 1	Die geographische Lage des Jörrison Steinbruchs	9
Abb. 2	Die geographische Lage der Adneter und Gruber (Feichtensteiner) Riffe	9
Abb. 3	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Leitstreifen in Wirbelau.	12
Abb. 4	Schematische Darstellung der Zementarten in Wirbelau	14
Abb. 5	Zementarten in den Feichtensteiner Proben	17
Abb. 6	Dolomitisierung in den Feichtensteiner Proben	18
Abb. 7	Zementarten in den Adneter Proben	19
Abb. 8	Schematische Darstellung der Probennahme	23
Abb. 9	Magnesium-Verteilungskurven der untersuchten Proben.	32
Abb.10	Darstellung der Mg^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse	39
Abb.11	Darstellung der Mg^{2+}/Na^{+}-Verhältnisse	41
Abb.12	Darstellung der Mg^{2+}/Sr^{2+}-Verhältnisse	43
Abb.13	Darstellung der Mg^{2+}/K^{+}-Verhältnisse	44
Abb.14	Natrium-Verteilungskurven der untersuchten Proben	47
Abb.15	Darstellung der Na^{+}/Ca^{2+}-Verhältnisse	50
Abb.16	Darstellung der Na^{+}/Sr^{2+}-Verhältnisse	51
Abb.17	Darstellung der Na^{+}/K^{+}-Verhältnisse	52
Abb.18	Strontium-Verteilungskurven der untersuchten Proben	55
Abb.19	Darstellung der Sr^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse	57
Abb.20	Darstellung der Sr^{2+}/K^{2+}-Verhältnisse	58
Abb.21	Kalium-Verteilungskurven der untersuchten Proben.	62
Abb.22	Darstellung der K^{+}/Ca^{2+}-Verhältnisse	63
Abb.23	Zusammenfassung der geochemischen Verhältnisse	65
Abb.24	Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse der untersuchten Proben	74

Seite

Abb.25 Darstellung der Faktorenwerte für die verschiedenen Parameter 91

Abb.26 Darstellung der Faktorenwerte für die Wirbelauer Proben 95

Abb.27 Darstellung der Faktorenwerte für die Feichtensteiner Proben 100

Abb.28 Darstellung der Faktorenwerte für die Adneter Proben 103

Abb.29 Schematische Darstellung eines Modells für die Hohlraumfüllung in Korallenriffen. 110

Tabellen

		Seite
Tab. 1	Elemente, die durch die Atomabsorption bestimmbar sind	24
Tab. 2	Meßbedingungen für die gemessenen Ionen	25
Tab. 3	Mittelwerte des Calcium-Gehalts in %	35
Tab. 4	Mittelwerte des Magnesium-Gehalts in ppm	36
Tab. 5	Mittelwerte des Natrium-Gehalts in ppm	46
Tab. 6	Mittelwerte des Strontium-Gehalts in ppm	54
Tab. 7	Mittelwerte des Kalium-Gehalts in ppm	60
Tab. 8	Mittelwerte des δO^{18} in promill (P.D.B.)	72
Tab. 9	Mittelwerte des δC^{13} in promill (P.D.B.)	73
Tab.10	Beispiel einer Datenmatrix	81
Tab.11	Beispiel einer Korrelationsmatrix	82
Tab.12	Faktorenmatrix für eine R-Analyse	85
Tab.13	Faktorenmatrix für eine Q-Analyse	85
Tab.14	Korrelations-Matrizen der untersuchten Proben	87
Tab.15	Matrizen der Hauptfaktoren	88
Tab.16	Matrizen der varimax rotierten Faktoren	89

1.0 Einleitung

Die Ausfüllung von Hohlräumen eines Gesteins mit chemisch angelagertem Material wird als Zementation bezeichnet (s. dazu BRICKER, 1971; BERNER, 1971; BATHURST, 1975). Im Falle der Karbonatgesteine bestehen solche Zemente zum größten Teil aus den Karbonatmineralien Magnesiocalcit, Aragonit, Calcit oder in manchen Fällen Dolomit, wobei Magnesiocalcit und Aragonit als Zemente wegen ihrer Instabilität nur in rezenten bis subrezenten Gesteinen vorkommen können. Die Zementation bildet nach CHILINGAR et al. (1967, S.179) das letzte Stadium der Lithifizierung eines Gesteins, womit die Diagenese beginnt. Eine weitere Definition der Zementationsphase innerhalb der genetischen Geschichte der sedimentären Gesteine wurde von WOLF, 1963, 1965 gegeben. Hierbei betrachtet WOLF die Zementation als eine "Demarkationslinie" zwischen der Diagenese und der Epigenese und danach teilt er die Diagenese ein in: Präzementations-, Synzementations- und Epizementationsdiagenese; diese Betrachtung des Autors blieb nicht ohne Kritik (s.CHILINGAR et al. 1967). Einig sind sich die Karbonatforscher darüber, daß die chemische Natur der Karbonatzemente unmittelbar oder indirekt die Bedingungen des Ablagerungs- bzw. diagenetischen Milieus widerspiegelt und uns ein vielversprechendes Hilfsmittel zur Aufklärung diagenetischer Fragen liefern kann. Aus diesem Grunde häufen sich in jüngster Zeit detaillierte wissenschaftliche Arbeiten, die sich mit dem Chemismus und der Petrographie der Karbonatzemente unter verschiedenem Milieu beschäftigen. Umfassende Diskussionen sowie Literaturlisten findet man bei BRICKER, (1971) und BATHURST, (1975). Eine Betrachtung der genannten Arbeiten zeigt, daß trotz der zahlreichen Forschungsergebnisse immer noch einige zentrale Probleme der Zementbildung

ungelöst blieben. Ein Problem betrifft die Herkunft des benötigten Karbonatmaterials für die Zementbildung. Die Schwierigkeit dieser Frage wird klar, wenn man die Tatsache betrachtet, daß die Karbonatgesteine, die in der Regel nicht kompaktiert werden können (PRAY, 1960, 1969), einen Porositätsverlust von etwa 35-65% während der Diagenese, bzw. durch die Zementierung aufweisen können (BATHURST, 1975). Eine solche Ausfüllung der Hohlräume eines Karbonatgesteines, die bis zu 65% des gesamten Volumens erreicht, benötigt natürlich ein riesiges Reservoir zur Lieferung des Karbonatmaterials. Zur Lösung dieser Frage bestehen zur Zeit keine gesicherten Angaben. Man neigt jedoch dazu zu glauben, daß sich ein großer Teil des Zementes, wenigstens im Falle der marinen Karbonate, aus dem Meereswasser, wo das Karbonatmaterial reichlich vorhanden ist, gebildet hat (s. dazu ZANKL, 1969a), während der Rest des späteren Zements sich entweder durch die Lösung und Wiederausfällung der metastabilen Karbonatphasen (Aragonit und Magnesiocalcit) oder durch Auslaugung des Karbonatmaterials aus benachbarten Bereichen gebildet hat (Donor-receptor Relation, BATHURST, 1975). Solche Fragestellungen und andere Überlegungen, wie z.B. die Beziehung des Zementgefüges zu den Bildungsbedingungen (Salinität, Temperatur usw.) bilden einen wichtigen Teil der Karbonatforschung. Die Bedeutung dieser Arbeiten erstreckt sich auch auf praktische Anwendungsgebiete, da hier Fragen der Porositätsentwicklung in Öl- und Gas-tragenden Kalksteinen diskutiert werden. In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, die Zementation, insbesondere die Füllung großer Hohlräume in fossilen Korallenriffen zu erforschen. Die Hauptfragestellung der Arbeit ist die Untersuchung einer Beziehung zwischen der Chemismus und dem Gefüge, sowie deren Verhältnisse zu

den Bildungsbedingungen (Temperatur, Salinität und ursprüngliche Mineralogie). Um dies zu erreichen, wurden etwa 250 Proben geochemisch sowie petrographisch im Licht- und Elektronenrastermikroskop untersucht. Es handelt sich um Proben aus dem devonischen Riff von Wirbelau im Rheinischen Schiefergebirge, sowie aus den beiden triadischen Riffen Feichtenstein und Adnet in den nördlichen Kalkalpen.

1.1 Hohlraumfüllung in fossilen Korallenriffen

Neben den bekannten Problemen der Zementbildung in Karbonatbauten, die zum Teil in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt wurden, bietet sich die Hohlraumfüllung in fossilen Riffen wegen ihrer besonderen Gefüge als Diskussionsthema in der Karbonatsedimentologie an. Hierbei handelt es sich um zwei zentrale Fragen.

a) Entstehung der Hohlräume

In früheren Arbeiten, die sich mit der Erforschung zementierter Hohlräume im Riffgerüst befaßten, herrschten zwei verschiedene Meinungen über die Entstehung solcher Strukturen. So argumentierten SCHWARZ (1927) NEWELL (1955) SARNTHEIM (1965) COTTER (1966) KREBS (1971) nach petrographischen Kriterien, daß solche Hohlräume primärer Herkunft sind, während VIDAL (1953) eine sekundäre Herkunft durch subaerische Lösung während der Heraushebung des Riffs vorschlug.
Es muß jedoch erwähnt werden, daß sich der größte Teil dieser Arbeiten mit speziellen Fällen - allerdings ohne Vergleich mit rezenten Riffen - beschäftigt.

Neuere Arbeiten über rezente Riffe haben verschiedene Bildungsmöglichkeiten nachgewiesen (s. CHEVALIER, 1973). So entstehen große Hohlräume als Resultat des selektiven Wachstums der Riffbewohner einerseits und in Folge des

biologischen Abbaus durch bohrende Organismen andererseits (SCOFFIN and GARRET, 1974). Eine ähnliche Rolle spielen auch die mechanischen Abbaukräfte, wie Orkane und Zyklone. Im Falle eines fossilen Riffes jedoch ist es durchaus möglich, daß große Hohlräume durch spätere Lösungseffekte entstehen können.

b) Ausfüllung der Hohlräume

Die Hohlraumfüllung besteht, wie im Falle der untersuchten Proben, aus einer inneren Bekleidung von einem meistens radiaxial angeordneten fibrösen Calcit (meistens mehrere Generationen), gefolgt von einer zentralen Füllung, die aus weißem blockigem Calcit besteht. In manchen Fällen (wie in Wirbelau) werden die zentralen Teile mit feinen Sedimenten gefüllt. Dieses Schema, das sich in verschiedenen Gebieten wiederholt, läßt vermuten, daß hier Gesetzmäßigkeiten in der Bildungsmineralogie dieser Zemente vorliegen. Im folgenden werden die vorherrschenden Meinungen bezüglich dieser Fragestellungen kurz erwähnt.

1. Die Entstehung und Bildungsmineralogie des fibrösen Calcits

Das Entstehungsmilieu des fibrösen Calcits im Zusammenhang mit dem Meeresspiegel (submarin/subaerisch) bildete in den älteren Arbeiten eine umstrittene Frage, die erst durch den Gebrauch von Isotopenuntersuchungsmethoden eine befriedigende Lösung fand. So unterschieden sich die Meinungen in diesen Arbeiten zwischen subaerischer Herkunft durch meteorischen Wassereinfluß (SCHWARZ, 1927) und submariner Herkunft (NEWELL, 1955; SARNTHEIM, 1965; COTTER, 1966; ZANKL, 1969 a,b ; KREBS, 1971). Über die möglichen Entstehungsmineralogien der Zemente finden sich zur Zeit keine festen Angaben. Viele Autoren vermuten eine aragonitische Bildungsmineralogie für diesen Zement (NEWELL, 1955; COTTER, 1966; KENDALL and TUCKER, 1973).

2. Herkunft des blockigen Calcits

Die meisten Autoren sind sich darin einig, daß der blockige Calcit als spätere Bildung unter meteorischen Bedingungen entstanden sein muß (s. dazu BRICKER, 1969).

3. Herkunft der internen Sedimente

Auch hier stimmen viele Autoren über eine submarine Herkunft der internen Sedimente überein (s. KREBS, 1971 S.294).

1.2. Die bearbeiteten Gebiete - Ihre geologischen Merkmale und geographische Lage

1.2.1 WIRBELAU

Die devonischen Riffe bilden im Links- und Rechtsrheinischen Schiefergebirge über 1000 m mächtige Kalkansammlungen, die schon im letzten Jahrhundert wegen ihrer massigen Absonderung als "Massenkalk" bezeichnet wurden.
W.PAEKELMANN (1913, 1922) untergliederte die devonischen Massenkalke im Bergischen Land in 4 stratigraphische Einheiten:

Oberdevon	Iberger Kalk
	Dorper Kalk
Mitteldevon	Eskesberger Kalk
	Schwelmer Kalk

Die Gliederung von PAEKELMANN blieb bis in die jüngste Zeit als einzige stratigraphische Gliederung, die sich auch durch lithologische Merkmale auszeichnen kann. Es hat sich jedoch im Laufe der Zeit ergeben, daß es sich bei der Paekelmann'schen Gliederung nur um verschiedene Faziesausbildungen handelt, die unregelmäßig in verschiedenen Höhen des Mittel- und Oberdevons des

Rheinischen Schiefergebirges auftreten können. (KREBS, 1971)
Es ist das Verdienst von W.KREBS (1968, 1971), die devonischen Massenkalke des Rheinischen Schiefergebirges in drei Stadien bzw. Lithofazies untergliedert zu haben:

(1) Ein Plattform-Stadium, das stets zu Beginn der Massenkalkabfolge steht und das etwa dem Schwelmer Kalk entspricht.

(2) Ein Riff-Stadium, das sich örtlich über der Plattform aufbaut und das weitgehend Eskesberger und Dorper Kalk umfaßt. Dieses wurde von KREBS Dorp-Fazies genannt.

(3) Ein Kuppen-Stadium, das sich am Ende des Riffwachstums örtlich an den Außenflanken bzw. über den höchsten Teilen des Riff-Stadiums entwickelt. Dies wurde als Iberger-Fazies bezeichnet.

Eine weitgehende Untergliederung der Vorder-Riff (Fore-reef) Fazies im Dorper- und Iberger Kalk wurde von KREBS wie folgt gegeben:

Typ 1: Massige bis bankige Calcirudite, die aus Vorderriff-Breccien bestehen. Sie enthalten gelegentlich drusigfibröses früheres Hohlraumfüllungsmaterial und wiederabgelagerte rote Calcilutite (Rotpelite). Skelettmaterial ist selten (Microfazies G,KREBS, 1966, S.22).

Typ 2: Schlecht sortierte, meist aus zerbrochenem Gerüst bestehende Skelettkalksteine, gekennzeichnet durch Stromatoporoiden, rugose- und tabulate Korallen in einer Echinodermen-Sparit-Matrix (microfazies H,KREBS 1966, S.22)

Typ 3: Weitgehend aus dendroiden Stromatoporoiden bestehende Skelettkalksteine. Die Räume zwischen den dendroiden Stromatoporoiden sind mit roten Calcilutiten und/oder drusigem-fibrösem Zement ge-

füllt (microfazies I, KREBS 1966, S.22).

Typ 4: Skelett-Kalksteine, die meistens aus tabularen Stromatoporoiden, dendroiden Stromatoporoiden, tabularen Alveoliteskolonien, thamnoporoiden und rugosen Korallen, Brachiopoden, Bryozoen und Echinodermen bestehen und gelegentlich Cephalopoden und Gastropoden enthalten. Die Hohlräume, die etwa 50% des Gesamtvolumens besitzen, sind mit
a) biosparitischem Kalk und/oder
b) drusigem-fibrösem Calcit gefüllt.

Typ 5: Nestartige Depressionen mit Akkumulationen von Brachiopoden, Gastropoden, Goniatiten, Orthoceratiden, Pelycopoden und rugosen-Korallen.

Typ 6: Brachiopoden-Bryozoen-Echinodermen Kalk, dessen Matrix aus Sparit oder fein-biosparitischem Material besteht. Dieser Typ ist gut gebankt und zeigt Übergänge in den Typen 4 und 7.

Typ 7: Echinodermen Kalk mit an Bedeutung nachstehenden Brachiopoden-Schalen oder kleinen Bryozoenfragmenten.

In der Vorderriff-Fazies des Dorper-Kalkes treten die Typen 1 bis 7 besonders 1-3, 6 und 7 häufig auf. Im Iberger Kalk sind meistens Variationen zwischen den Typen 4,6 und 7 diagnostisch.

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben entstammen aus dem berühmten JÖRRISON Steinbruch (Dorp Fazies), 1 km NW von Wirbelau (Meßtischblatt Weilburg/Lahn r. 344416, h.559080). Die geographische Lage ist in Abb. 1 angegeben. Der Wirbelauer Steinbruch bietet neben dem sehr guten Aufschluß der oberen Teile des Massenkalkes (Faziestypen 1,3,6 und 7; KREBS 1971), Einblick in die Orientierung der Organismen und die Makrohohlraumfüllungen des ursprünglichen Bioherms (s. dazu SCHWARZ, 1927; KREBS, 1971). Hier befinden sich die großen ausgefüllten Hohlräume oft unter tabularen Organismen (Umbrellas).

Es handelt sich nach KREBS (1971) in diesem Gebiet um die oberen Konvexteile eines Riffkomplexes. Diese Vermutung geht aus der Feststellung hervor, daß sich hier Fossilien des Vorriffes konzentrieren (KREBS, 1971).

1.2.2 Feichtenstein und Adnet

Am Ende der obertriadischen Karbonatentwicklung des alpinen Raumes bestehen am Innenrand der großen Dachsteinkalkplattform Riffe mit sehr unterschiedlicher Faziesentwicklung (ZANKL, 1971). Sie werden unter dem Begriff Oberrät-Riffe beschrieben. Gemeinsam ist all diesen Riffbauten, daß sie aus einzelnen Riffknospen zusammengesetzt sind, die von mehr oder weniger Riffschutt umgeben sind. Das organische Gerüst besteht zumeist aus Korallen, Kalkschwämmen, Hydrozoen und inkrustierenden Organismen wie Bryozoen, Foraminiferen und Algen.
Bekannt ist das Adneter Riff bei Hallstein/Salzburg wegen seiner großen Hohlräume im Riffgerüst, die teilweise primär durch die Gerüstbildung angelegt sind, zum Teil durch Lösungsangriff sekundär erweitert wurden (FLÜGEL und TIETZ, 1971). In den Hohlräumen haben sich mächtige Karbonatzementkrusten gebildet, die eine detaillierte Analyse gestatten.
Bei der Neubearbeitung der Oberrätischen Riffe in den Salzburger Alpen durch die Erlanger Arbeitsgruppe E. FLÜGEL, P. SCHÄFER, B. SENOBARI-DARYAN, kamen große Hohlraumfüllungen in einem kleinen Riff (Gruber Riff) nahe dem Feichtenstein bei Hintersee/Salzburg zum Vorschein. Diese Hohlräume liegen zwischen dem biogen-inkrustierten Riffgerüst; sie sind mit einer mächtigen Sparitkruste ausgekleidet und im Zentrum von einem mergeligen Sediment erfüllt.

Aus diesen zwei Gebieten (Feichtenstein und Adnet) wurden verschiedene Zementproben analysiert und mit

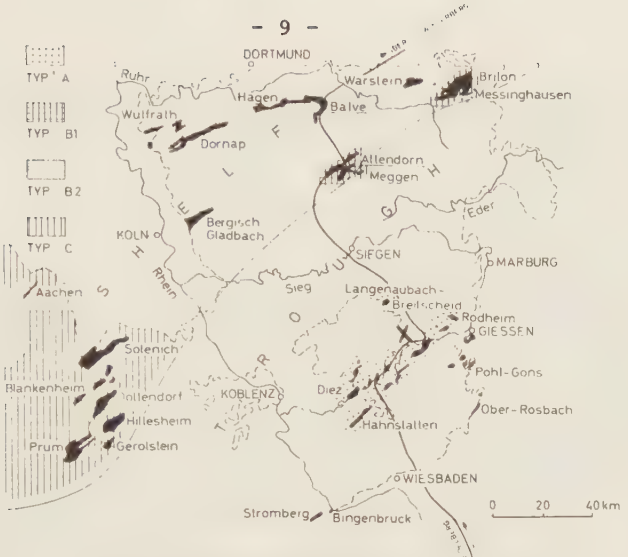


Abb.1 Geographische Lage des Jorrison Steinbruchs (X). Nach KREBS, 1971

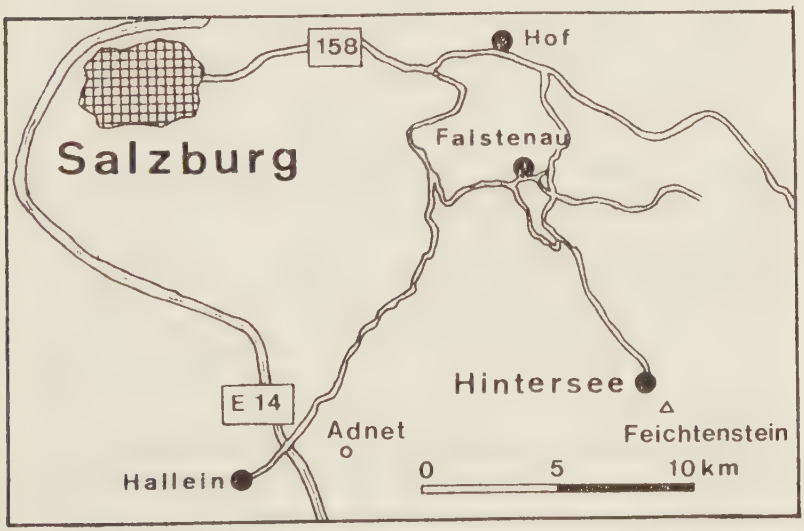


Abb.2 Geographische Lage der Adneter und Gruber (Feichtensteiner) Riffe

dem devonischen Wirbelauer Riff verglichen. Die geographische Lage beider Gebiete ist auf der Karte (Abb. 2) kenntlich gemacht.

1.3 Terminologie

Die sedimentpetrographischen Ausdrücke im Laufe der Arbeit werden nach der DUNHAM'schen Terminologie (R. DUNHAM, 1962) aufgeführt. Bei der Zementbeschreibung wird der Terminus Sparit für alle Zemente, die größer als 20 µ sind gebraucht. Um zwischen den verschiedenen Zementschalen, die möglicherweise durch eine Diskontinuität in der Zementbildung entstanden sind, zu unterscheiden, wird der Ausdruck Untergeneration eingeführt. Hiermit werden die durch die schwarzen dunklen Streifen (Leitstreifen von SCHWARZ, 1927) entstandenen dünnen Schalen innerhalb einer Zementgeneration verstanden. Der Ausdruck Generation jedoch wird für diejenigen abgeschlossenen Zementationsphasen, die ein einheitliches Gefüge besitzen, gebraucht. Hieraus entstehen die Namen Zement I, Zement II und Zement III. Zement I besteht aus der ersten fibrösen Generation, Zement II aus den nachfolgenden breiteren fibrösen Kristallen, während Zement III in der ganzen Arbeit für den blockigen Calcit steht.
Im chemischen Teil der Arbeit wird der Ausdruck Salinität wie im englischen Sprachgebrauch (salinity) verwendet. Hierunter wird das Gewicht der gesamten gelösten Feststoffe in einem gegebenen Gewicht von Wasser verstanden (s. dazu J.RODIER, 1975).
Die gebrauchten Ausdrücke für die statistische Bearbeitung der Ergebnisse werden jeweils an der Stelle in der Arbeit, in der sie erstmals vorkommen, definiert.

2.0 Die petrographische Beschreibung der Proben

2.1 Die Wirbelauer Proben

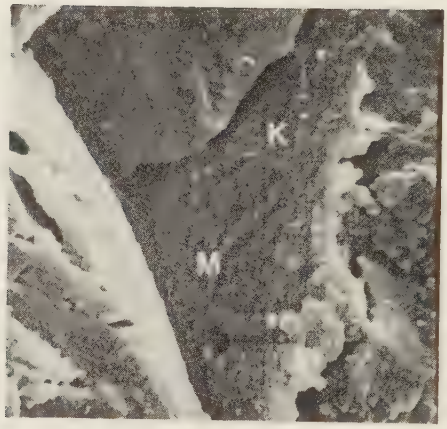
Der Wirbelauer Kalk als typisches Beispiel des Riffstadiums im Massenkalk (Dorp Fazies im Sinne von KREBS, 1971) zeigt verschiedene Variationen der Faziestypen 1,3,6 und 7 (s.S.6). Die meisten Proben lassen die Hartteile verschiedener Riffbewohner erkennen. Hierzu gehören Stromatoporoiden, rugose und tabulate Korallen, schlecht erhaltene Brachiopodenteile mit Calcitfüllung und gebohrte Crinoiden- und Echinoidenstacheln, die mit Feindetritus gefüllt sind. Die biogenen Komponenten sind oft mit einem algenmikritischen Rand umhüllt. Ihre interne Struktur ist meistens sehr gut erhalten.

Die Kontaktlinie zwischen den Hohlräumen und den Organismen besteht aus einer schwarzen Linie von mm-Dicke (Leitstreifen: SCHWARZ, 1927). Die schwarzen Streifen treten in den verschiedenen Zementgenerationen auf. Diese Streifen sind wahrscheinlich organischer Herkunft. Eine Untersuchung dieser Streifen im Rasterelektronenmikroskop zeigte eine maschige Struktur, die sich von den Resten anorganischer Strukturen stark unterscheidet (s. Abb.3). Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wurden Schwefel, CO, HS, NH-Linien in Proben aus diesen dunklen Bereichen beobachtet. Diese deuten wahrscheinlich auf das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen.

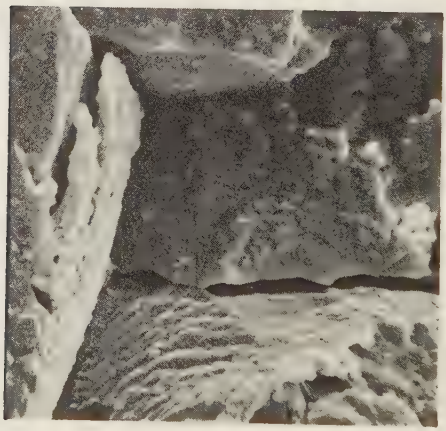
Die Zementarten

Auffällig in diesen Proben ist das sich wiederholende Gefüge der hohlraumfüllenden Zemente. Diese bestehen aus drei Generationen, wie folgt:

Zement I: Fibröser Calcit mit verschiedenen Farbtönen. Die Kristalle sind radial zur Wand des Hohlraumes angeordnet. Sie zeigen das typische Radiaxialgefüge im Sinne von BATHURST, (1975). An der Basis dieses Zements kommen kleine zahnförmige Calcitkristalle vor.



a



b

Abb.3 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Leitstreifen in Wirbelau

a - b Umhüllung der Kristallenden eines Calcites (K) mit organischem (?) Material (M).

Das Längen/Breiten-Verhältnis bei dieser Generation beträgt etwa 1:10 und die Schalen sind weiter unterteilt in fünf Subgenerationen (1a-1e), die durch schwarze Streifen begrenzt sind.

Zement II: besteht aus etwas breiteren fibrösen Kristallen, deren Längen/Breiten-Verhältnis etwa 1:7 ist. Die Kristalle besitzen eine hellere Farbe und sind weiterhin in zwei Subgenerationen unterteilt (IIa - IIb). Sie deuten auf eine Übergangsphase zwischen dem Zement I und dem blockigen Calcit hin.

Eine Untersuchung der Zemente I und II im Rasterelektronenmikroskop zeigte sehr flache Kontaktlinien zwischen den einzelnen Kristallen dieser Zemente. Dies könnte einen Beweis für die primäre Herkunft beider Zemente liefern. Denn eine Umkristallisierung hätte wegen der Volumenänderung zur Verzahnung zwischen den einzelenen Kristallen geführt.

Zement III: In den Zentren der Hohlräume tritt stets ein weißer bis glasiger, halbdurchsichtiger, blockiger Calcit auf. In manchen seltenen Fällen tritt eine Sedimentfüllung an seine Stelle.

Die Untersuchung dieser Zementgeneration im Rasterelektronenmikroskop ergab ein dichtes einschlußfreies Gefüge mit geraden Korngrenzen. Die Beziehung zwischen den drei Zementen, sowie die Anordnung der Subgenerationen in Zement I und II ist schematisch in der Abb.4 dargestellt.

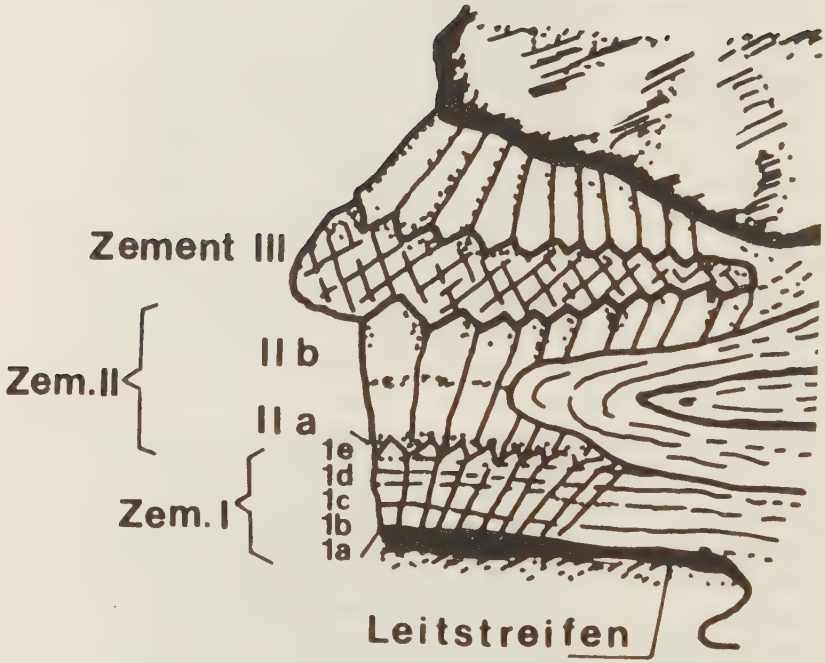


Abb.4 Schematische Darstellung
der Zementarten in Wirbelau

2.2 Die Feichtensteiner Proben

Die bearbeiteten Proben waren so ausgewählt, daß die Zementkrusten deutlich ausgeprägt waren. Sie zeigen im Handstück eine gelb bis dunkelbraune Grundmasse und sehr breite Zementkrusten, die bis 4 cm Dicke erreichen können. Im Dünnschliff zeigen die Proben, neben den beschriebenen Zementen, vereinzelt sehr schlecht erhaltene biogene Komponenten, die teilweise mit Karbonatsilt gefüllt sind. Die biogenen Komponenten sind ebenfalls mit einem algenmikritischen Rand umhüllt (s.Abb.5c).

Die Zementarten

Die in den Hohlräumen sich befindenden Zemente bilden sehr mächtige Krusten, die ebenfalls 3 Zementarten aufweisen. Diese sind wie folgt:

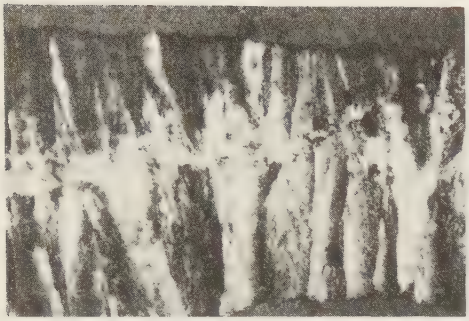
Zement I: Diese Zementgeneration besteht aus fibrösen Kristallen, deren Breite bis 50 µ erreichen kann. Die Kristalle sind radiaxial angeordnet und unterteilen sich durch Unterbrechungslinien (Dust Lines: BATHURST, 1975) in vier Bereiche oder Subgenerationen (Abb. 5a). Auffällig ist in diesen Subgenerationen eine leichte Dolomitisierung der inneren Schale (1d). Diese Dolomitisierung zeigt sich im Dünnschliff undeutlich. Ein Nachweis des Dolomits wurde erst bei der Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop erreicht. (s. Abb.6)

Zement II: Nach dem Abschluß des Zements I bildet sich eine etwa 1 cm breite Schale von fibrösem Calcit, dessen Kristalle eine Breite bis zu 700 µ erreichen können. Auf der Kontaktlinie zwischen diesem Zement und dem nachfolgenden blockigen Calcit befinden sich Lösungsflächen, die auf den Einfluß von meteorischem Wasser hindeuten können. (Abb.5b)

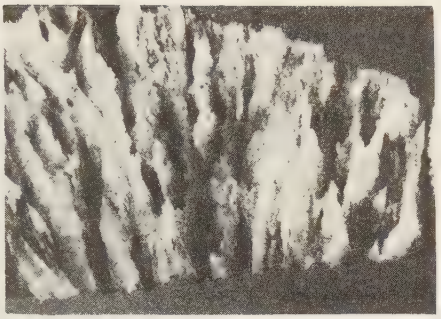
Zement III: In den Zentren der Hohlräume tritt auch hier wie in Wirbelau ein weißer grobblockiger Calcit auf. Auffällig ist hier, daß sich am Rande dieses Calcits eine mergelige Kruste befindet, die den Kaliumgehalt dieses Zementes stark erhöht.

2.3 Adnet

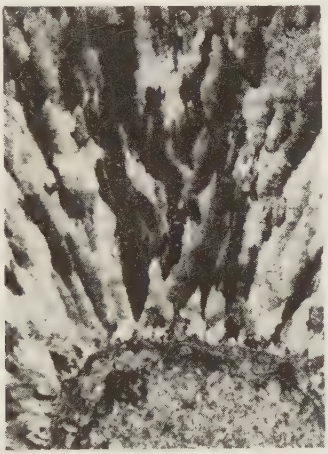
Die Adneter Proben weisen im Handstück eine helle Grundmasse mit verhältnismäßig kleinen Hohlräumen auf, die ebenfalls erst mit fibrösem Calcit und später mit blockigem Calcit ausgefüllt sind. Die Zementgenerationen sind in den Adneter Proben wenig ausgeprägt. Die äußeren Schalen erreichen eine Breite von etwa 2 mm. Der blockige Calcit dagegen füllt den größten Teil des Raumes.
Im Dünnschliff zeigen die Proben eine feine Grundmasse mit stark umkristallisierten Korallen und Algen, sowie Bryozoen (Abb.7).



a



b



c

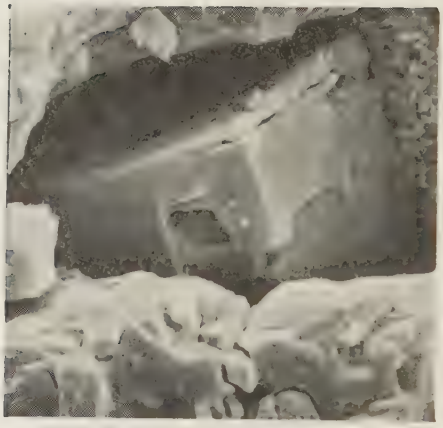
1 mm

Abb.5 Zementarten der Feichtensteiner Proben (Lichtmikroskop-Aufnahmen; Polarisiertes Licht)

a) Zemente 1a-1b, mit Unterbrechungslinie (Dust line) zwischen den beiden Kristallreihen.

b) Zement II

c) Biogene Komponente mit mikritischem Rand und sparitischem Radiaxialgefüge.

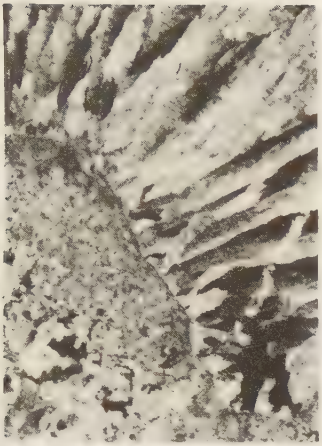


a

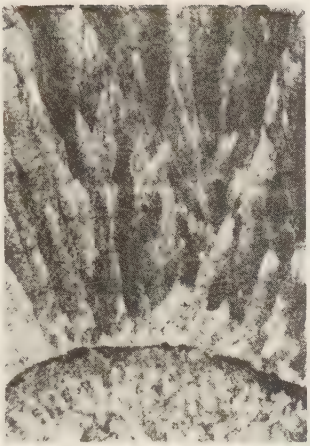
1 µ

b

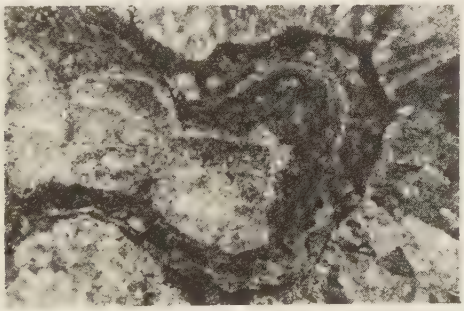
Abb. 6 Dolomitisierung in den Feichtensteiner Proben (Rasterelektronenmikroskop).
a-b) Idiomorphe Dolomit-Kristalle



a



b



c

1 mm

Abb.7 Zementarten der Adneter Proben (Lichtmikroskop: polarisiertes Licht)

a) Biogene Komponente mit radiaxial sparitischem Zement.

b) Biogene Komponente mit Algen-mikristischem Rand und radiaxial-sparitischem Zement.

c) Algenkrusten auf biogenen Komponenten

3.0 Analytisch - chemische Untersuchungen

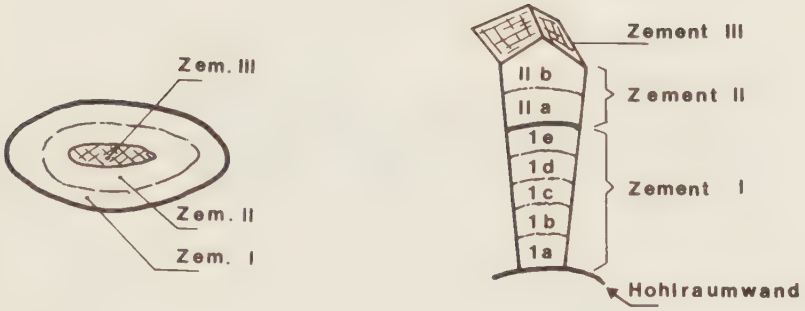
3.1 Ziel und Art der Analyse

Der Begriff Fazies beruht auf der Annahme, daß der Vergleich fossiler Gemeinschaften oder Ablagerungsstrukturen eines geologischen Befundes mit rezenten Verhältnissen zur Aufklärung der genetischen Geschichte führt.
Man spricht von Lithofazies bei der Untersuchung des Gesamtgesteinsbildes. Hier bedienen sich die Geowissenschaftler petrographischer Methoden zur Aufklärung von Textur- und Strukturfragen, die als Resultat der Entstehungsgeschichte betrachtet werden. Auf diese Weise gelang es einigen Autoren maßgebende Ergebnisse zu erzielen. Beispiele dafür sind die Arbeiten von R.FOLK (1962) R. DUNHAM (1962) H. ZANKL (1969) und viele andere. Eine andere Differenzierung des Begriffs Fazies ist der sogenannte Biofaziesbegriff. Hierbei versucht man durch den Vergleich von fossilen Biotopen mit den heutigen Vertretern der untersuchten Fossilien eine Vorstellung über die Umweltbedingungen in zurückliegenden Episoden der Erdgeschichte zu rekonstruieren. Obwohl diese Methoden zu brauchbaren Ergebnissen geführt haben, erheben einige Autoren in der jüngsten Zeit zahlreiche Einwände dagegen. Diese basieren auf dem Argument, daß einige Organismen ihre Lebensbedingungen im Lauf der geologischen Geschichte stark verändert haben.
Dieses schließt jedoch nicht aus, daß bestimmte Gruppen von Organismen als strikte Vertreter eines bestimmten Milieus betrachtet werden können, z.B. riffbildende Korallen, Radiolarien u.a. Solche Überlegungen führten besonders bei den Karbonatforschern zu der Erkenntnis, daß die umstrittenen genetischen Fragen der Karbonatgeologie nur durch Kombination der klassischen Methoden

mit neueren Methoden, wie etwa geochemischen Untersuchungen gelöst werden können.
Hieraus entstand der Begriff der Umweltfazies (Environmental Facies). Dieser Begriff wurde schon 1964 von K.GRAF vorgeschlagen. Als Parameter für die Umweltfazies schlug GRAF Salinität, Redoxpotential und Temperatur vor. Diese Parameter können mit ziemlicher Sicherheit aus den Ionenverhältnissen eines chemisch definierbaren Systems bestimmt werden.
Nicht zuletzt wird die Untersuchung der stabilen Isotopen des Sauerstoffs und Kohlenstoffs für diese Zwecke verwendet. Auf diese Weise wird in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, durch chemische Analysen kombiniert mit petrographischen Untersuchungen, die Hohlraumfüllungen in fossilen Korallenriffen als Faziesindikator zu verwenden. Als Ziele der Arbeit sollen die Bildungssalinität und -temperatur und ihre Verhältnisse zum Gesteinsgefüge bestimmt werden. Daneben soll der Versuch gemacht werden, die Bildungsmineralogie abzuleiten. Dieser Versuch basiert auf der Hypothese, daß die Naturgesetze, unter deren Gültigkeit sich Ionengemeinschaften und Isotopenverhältnisse gebildet haben, trotz der vermuteten Verschiebung der Naturbedingungen konstant geblieben sind. Die Wahl der untersuchten Ionen erstrebt nebenbei die Prüfung verschiedener Hypothesen über die Gültigkeit diser Ionen als Faziesindikatoren. Die Besprechung dieser Hypothesen wird jeweils mit den untersuchten Parametern vorgenommen. Als analytische Methode wird die Atomabsorption wegen ihrer Genauigkeit und einfachen Durchführbarkeit verwendet. Eine zusammenfassende Einleitung über die Analysentechnik wird auf S.24 gegeben.

3.2 Probennahme

Für die Untersuchung wurden Proben gewählt, die anhand von makroskopischen Merkmalen ein differenziertes Gefüge in den zementierten Hohlräumen aufweisen. Daneben wurden Vergleichsproben aus dem organischen Gerüstcalcit von Kalkalgen sowie Korallen und aus dem mikritischen Sediment entnommen.
Die Zementproben wurden wie ein Profil betrachtet, wobei die Numerierung von der Wand in Richtung Hohlraumzentrum verläuft. Hierbei wurden die Zahlen I bis III für die drei aufeinander folgenden Zementgenerationen gebraucht. Die durch schwarze Streifen begrenzten dünnen Schalen innerhalb einer Zementgeneration (Subgenerationen) wurden mit Buchstaben gekennzeichnet. Auf diese Weise wurde die erste Zementgeneration (Zement I), in Wirbelau, in 5 Unterteile eingeteilt. Diese wurden 1a, 1b, 1c, 1d und 1e genannt. Zement II wurde ebenfalls in IIa und IIb unterteilt, während Zement III als eine Einheit behandelt wurde.
In Feichtenstein zeigt der Zement I vier Unterteile, die durch die Buchstaben a bis d gekennzeichnet wurden. Zement II und III in diesem Gebiet wurden als Einheiten betrachtet. Um dieses Schema mit der pauschalen Probennahme zu vergleichen, wurden die drei Zementarten in Adnet ohne Unterteilung für die Analyse verwendet. Dieses Schema wird in Abb.8 dargestellt.



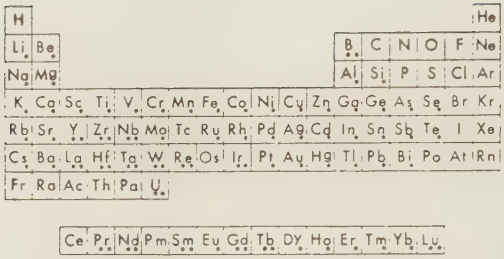
(a)
Allgemeines Bild
eines Hohlraumes

(b)
Detailliertes Schema
der Zementarten

Abb. 8 Schematische Darstellung der Probennahme

3.3 Atomabsorption als analytische Methode

Mit der zunehmenden Neigung zur Quantifizierung in den Geowissenschaften wird eine Zunahme in der Anwendung der chemisch-analytischen Verfahren beobachtet. Eines der interessanten Probleme in dieser Richtung ist die Erforschung von Haupt- und Spurenelementen in Gesteins- und Wasserproben. Zu diesem Zweck wurde meistens die Atomabsorptionsspektroskopie wegen ihrer hohen Spezifität und Störungsfreiheit angewendet. Sie ersetzte in diesem Sinne nicht nur die klassischen Methoden der Analytik, sondern auch neuere Verfahren wie etwa die Röntgen-fluoreszenz-Analyse. Etwa 45 metallische Elemente können mit dieser Methode bestimmt werden (s. dazu Tab.1).



⊙ **Meßbar unter 1 ppm**

⊙⊙ **Meßbar über 1 ppm**

Tab.1 Elemente, die durch die Atomabsorption bestimmbar sind (nach ANGINO & BILLINGS, 1972).
Ein detailliertes Literaturverzeichnis über die Anwendung der Atomabsorption zur Lösung verschiedener Probleme in der analytischen Geochemie findet man bei WELZ, 1975, S.227. Eine zusammenfassende Einleitung über die Apparatur befindet sich ebenfalls bei WELZ, 1975.

3.3.1 Angewendetes analytisches Verfahren

Für die Analysen wurde ca. 100 mg der feingepulverten Probe in einem 40 ml Becherglas mit 25%igem HCl aufgeschlossen. Da es sich hier um reine Karbonate handelte, wurde kein Rückstand festgestellt. Die auf solche Weise vorbereitete Lösung wurde in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Um die Ionisations-Interferenzen

zu beseitigen wurde den Gesteinsprobenlösungen Lanthanchlorid (5% La^{3+}) beigegeben.
In der folgenden Tabelle sind die Analysenbedingungen für die einzelnen Elemente aufgeführt.

Tab.2 Meßbedingungen der berücksichtigten Metalle

Element	Wellenlänge (nm)	Spaltenbreite (mm)	Flamme	Linearer Bereich µg/ml
Ca	422,7	0,2	N_2O/C_2H_2	0,5 - 3,00
Mg	285,2	0,2	Luft/C_2H_2	0,05- 0,4
Na	589,0	0,1	Luft/C_2H_2	0,1 - 1,00
Sr	460,7	0,2	N_2O/C_2H_2	1 - 8
K	766,5	0,2	Luft/C_2H_2	0,5 - 3

Die Messungen erfolgten mit einem Unicam-Gerät vom Typ SP 1900 der Firma Phillips.

3.4 Die gemessenen Elemente - Ihre Verhältnisse in marinen Karbonaten und ihr Verhalten während der Diagenese

3.4.1 Magnesium

Magnesium ist ein Hauptelement in den Karbonatmineralien und sein Verhalten ist seit langem bekannt. So erwähnen CLARK & WHEELER, 1922, daß $MgCO_3$ in Calciten eine Höhe von etwa 20 Mol % erreichen kann, während es in Aragoniten selten höher als 2,7 Mol % ist. Neuere Arbeiten (CHAVE, 1954) machen die Feststellung, daß Aragonit in der Regel einen durchschnittlichen Wert von 1,5 Mol % $MgCO_3$ enthält. Für Calcit berichteten SCHROEDER et al., (1969) von Werten, die bis 43 Mol % $MgCO_3$ erreichen können. BATHURST (1975) macht diesen Gehalt von drei Faktoren abhängig: der Bildungsmineralogie, der Physiologie der Organismen (im Falle der organischen Ausfällung) und

der Temperatur des Bildungsmilieus. Hier schließt sich BATHURST der Meinung anderer Autoren an, wobei der Mg^{2+}-Gehalt eine positive Korrelation zur Temperatur aufweisen soll (s. dazu BATHURST, 1975, S.235 und MILLIMAN, 1974, S.131). Über die Beziehung zwischen dem Mg^{2+}-Gehalt und der Salinität bestehen verschiedene Angaben. So berichten RUCKER & VALENTIN (1961) über eine negative Korrelation des Mg^{2+}-Gehaltes in der Schale der "Crassostrea Virginica" Muschel,mit der Salinität, während PILKEY & HOWER (1960) und LOWENSTAM (1961) von einer allgemeinen positiven Korrelation zwischen diesen beiden Parametern berichten. Eine weitere Eigenschaft des Magnesiums ist sein Hemmungseffekt auf die Calcitbildung. Diese wurde von vielen Autoren beschrieben (MONAGHAN & LYTLE, 1956; ZELLER & WRAY, 1956; LIPPMANN, 1968; BISCHOFF, 1968 und viele andere). Dieser Hemmungseffekt kann u.a. durch die Anwesenheit von organischen Stoffen ausgeschaltet werden (KITANO & KANAMORI, 1966).

3.4.2 Natrium

Trotz der schon lange geäußerten Vermutung, daß der Natriumgehalt eines Karbonatgesteines die Salinität des ursprünglichen Milieus widerspiegeln könnte, blieb die Rolle dieses Elements in der Karbonatgeochemie bis in die jüngste Zeit fast unbehandelt. (s.dazu BRICKER, 1971 und MILLIMAN, 1974, S.142).
Es wird daher in dieser Arbeit der Versuch gemacht, eine statistische Behandlung dieses Themas zu erreichen, ohne jedoch einen Anspruch auf Verallgemeinerung zu erheben.

Zunächst wird eine Zusammenstellung der in der Literatur bekannten Daten angestrebt, um eine Basis für die Auswertung meiner Ergebnisse zu schaffen.
Mit welchen Anionen Natrium in den Karbonatgesteinen auftritt, ist unter den Karbonatsedimentologen umstritten. Folgende Meinungen sind vorherrschend:

1. Gitterumtausch

Natrium-Ionen können in den Gittern karbonatischer Mineralien andere Alkalielemente ersetzen. Dies gilt eher für calzitische Gesteine als für die dolomitischen, denn die Ionenradien von Na^+ und Ca^{2+} liegen nahe beieinander (0.97 Å und 0.99 Å), während Mg^{2+} mit einem Radius von 0,66 Å einen sehr engen Raum besitzt, der von Na^+ nicht auszufüllen ist. Eine Unterstützung dieser Meinung liegt auch in den Beobachtungen von LAND & HOOPS (1973) die in den Analysen von mehreren Karbonaten keine Korrelation zwischen Na^+ und Mg^{2+} fanden.

2. Assoziationen mit Aluminiosilikaten

In den Karbonaten, die einen Tonanteil besitzen, ist ein großer Teil des Natriums mit den Tonbestandteilen verbunden. Die positive Korrelation zwischen dem Na^+-Gehalt und dem unlöslichen Anteil einiger Karbonate wird oft beobachtet (s. dazu VEIZER et al., 1977).

3. Inklusionen in den Karbonaten

Feste oder flüssige Inklusionen, insbesondere von NaCl können zur Anreicherung des Na^+-Gehaltes eines Karbonatgesteines führen (MILLIMAN, 1974). Gegen diese Hypothese sprechen aber verschiedene Beobachtungen zahlreicher Autoren, daß in den meisten Karbonaten ein Überschuß an Na^+-Ionen gegenüber Chloridionen besteht (GORDON et al, 1970; LAND & HOOPS, 1973; u.a.).

4. Karbonatvorkommen

Neben den oben aufgeführten Hypothesen schlagen einige Autoren ein Vorkommen des Na^+ als Karbonat vor. So vermuteten MORRIS & KITTELMANN (1967) um den Na^+-Höhengehalt in Otholithen zu erläutern, daß die Na^+-Ionen als Shortit $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ oder Prissonit $Na_2Ca\ (CO_3)_2.2H_2O$ in diesen vorhanden sind. Eine ähnliche Meinung vertritt WHITE (1977) der festgestellt hat, daß Na^+ und K^+ als Karbonate in Aragonit auftreten können.

5. Hydratkomplexe

Da Na^+ in flüssigem Ammoniak das sehr stabile $Na(NH_3)_4^+$-Ion bildet, hat es wahrscheinlich ebenfalls eine primäre Hydrationsschale von vier Wassermolekülen (COTTON/WILKONSON, 1974, S.199). Aus diesem Grunde schließe ich die Möglichkeit nicht aus, daß Na^+-Ionen teilweise als Hydratkomplex in den Karbonatgesteinen auftreten können. Eine Unterstützung dieser Meinung besteht in der Tatsache, daß nach thermodynamischen Überlegungen Na^+-Ionen nur in ganz kleinen Mengen in den Karbonaten auftreten sollen. Da diese aber einen Gehalt von 5000 ppm erreichen können, stellt sich die Hypothese der Komplexbildung als wahrscheinlicher dar. Über die Abhängigkeit des Natriumgehalts von der Salinität und der Temperatur bestehen keine festen Angaben. Nach der Analyse rezenter Karbonate stellen einige Autoren (PILKEY & HOWER, 1960; HARRIS & PILKEY, 1966; GORDON et al., 1970; MILLIMAN, 1974) eine positive Korrelation zwischen dem Na^+-Gehalt und der Salinität sowie der Temperatur fest.

Ob die Na^+-Ionen bevorzugt in einem oder dem anderen Karbonatmineral auftreten können, ist nur indirekt aus vereinzelten Literaturangaben zu entnehmen. Daraus folgt, daß der Na^+-Gehalt in Aragonit wesentlich höher als in Calcit sein soll (MOORE & BILLINGS, 1971). Auch LAND, 1972 berichtete, daß der Na^+-Gehalt in evaporitischen Dolomiten höher als in Dolomiten sei, die unter meteorischen Bedingungen entstanden sind. Diese Feststellung ist ein weiterer Hinweis auf die positive Korrelation zwischen dem Na^+-Gehalt und der Salinität sowie der Temperatur.

Mit dem Fortschritt der Diagenese sollten eigentlich die Na^+-Verbindungen wegen ihrer Instabilität den anderen Ionen gegenüber abnehmen. Was jedoch tatsächlich eintritt ist uns wegen der wenigen veröffentlichten Daten weitgehend unklar. Aus der Arbeit von K.GRAF et al. 1971

könnte entnommen werden, daß die Na^+/Ca^{2+} und Na^+/K^+-Verhältnisse mit dem Alter des Gesteines abnehmen, obwohl er sich in dieser Veröffentlichung nicht direkt zu dem angesprochenen Problem äußert.

3.4.3 Strontium

Strontium ist eines der wichtigsten Spurenelemente, die in sedimentären Karbonaten, insbesondere in Aragoniten, eher als in Calciten oder Dolomiten vorkommen (s. dazu FLÜGEL & WEDEPOHL, 1976).
Anders als im Falle des Natriums wurde diesem Element ein großes Interesse von den Karbonatforschern gewidmet. Es wurden zahlreiche Arbeiten über seinen Chemismus und seine allgemeine Verteilung in den Karbonatgesteinen während der letzten Jahre verfaßt. Ein detailliertes Literaturverzeichnis bezüglich dieser Fragestellung findet man bei FLÜGEL & WEDEPOHL (1967) VEIZER & DEMOVIČ, (1974) BATHURST (1975) u.a.
Die verschiedenen Mengen von Sr^{2+} in rezenten Karbonaten sind ebenfalls von BATHURST (1975) S.262 dargestellt worden. Darin stehen Ooide mit einem Gehalt von 10000 ppm Sr^{2+} an der höchsten Stelle der Tabelle, während die meisten fossilen Karbonate mit einem Gehalt von etwa 300 - 600 ppm an der tiefsten Stelle stehen. Die niedrigen Sr^{2+}-Gehalte fossiler Gesteine wurden zeitweise zu einem Streitpunkt zwischen den Karbonatsedimentologen. Da einige Autoren die Schlußfolgerung gezogen haben, daß sich diese Gesteine in einem Meerwasser mit niedrigem Sr^{2+}-Gehalt gebildet haben, folgt ihrer Annahme, daß die chemische Zusammensetzung des Meereswassers sich im Laufe der Zeit geändert haben muß. Durch die Arbeiten von ODUM (1957) LOWENSTAM (1961) TUREKIAN (1964) und KINSMAN (1969) wurde diese Hypothese stark erschüttert. So demonstrierte LOWENSTAM (1961) daß die Sr^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse in fossilen Brachiopoden von karbonem Alter den Verhältnissen in rezenten marinen

Brachiopoden ähnlich sind. Dabei blieb die Annahme, daß der niedrige Sr^{2+}-Gehalt fossiler Karbonatgesteine ein Produkt diagenetischer Stoffumlagerung sein muß (FLÜGEL & WEDEPOHL, 1967). Diese Hypothese wurde später durch viele experimentelle und petrographische Arbeiten unterstützt (s. dazu SHEARMAN & SHIRMOHAMMADI, 1969).

Die Abnahme des Stronitumgehaltes während der Diagense wird durch die Auflösung metastabiler Mineralphasen (Aragonit, Magnesio-Calcit) und sogar mancher strontiumhaltiger Calcite verursacht. BERNER (1966) zeigte, daß dieser Vorgang erst durch die Einwirkung von ionenarmen Gewässern auf die primären Karbonatmineralien ausgelöst wird. Nach demselben Autor findet keine Inversion statt, solange die Gesteine in Berührung mit dem Meereswasser bleiben.

Sr^{2+} bildet meistens einen Teil des Kristallgitters in den Karbonatmineralien. Nach den Arbeiten von SCHROEDER, (1969) und SCHROEDER & SIEGEL (1969) besitzen die Sr^{2+}-Ionen Positionen in Gitterlagen oder Gitterzwischenräumen der Karbonatmineralien. Ein Vorkommen als Inklusion ist nach den beiden Autoren möglich.

A. Verhalten der Sr^{2+}-Ionen während der Diagenese

Während der Diagenese wandeln sich Aragonit- und Magnesiocalcit in Calcit mit niedrigem Sr^{2+} und/oder Mg^{2+}-Gehalt um. Dieser Prozeß ist vom Sr^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnis der diagenetischen - oder Bildungslösung des Karbonatminerals abhängig. Das Verhältnis

$$K_{min.} = \frac{(mSr^{2+}/mCa^{2+})\ min.}{(mSr^{2+}/mCa^{2+})_l}$$

wobei (m) für "Mol", (min) für Mineral und (l) für Lösung stehen, gibt den sogenannten Verteilungskoeffizienten

(Kmin) des Sr^{2+} in Karbonatmineralien während der Bildung oder der Diagenese an. Die "K"-Werte für Aragonit und Calcit bei einer Temperatur von etwa 25°C wurden von KINSMAN (1969), der dieses Konzept entwickelte, wie folgt errechnet:

K (Aragonit) = 1.12 ± 0.04
K (Calcit) = $0.14 \pm 0,2$

Diese experimentell bestimmten "K"-Werte können allerdings nur gebraucht werden für Aragonite oder Calcite, die rein anorganisch abgeschieden sind. Bei organischen Karbonaten tritt der sogenannte Biologische Kontrolleffekt auf, wobei die Werte total geändert werden. Eine weitere Beschränkung dieses Konzepts ist der Temperatureinfluß auf die Sr^{2+}-Verteilung.
Der Einfluß des Sr^{2+} auf die Aragonitgitter wurde früher theoretisch als stabilisierend eingeschätzt (STROMEYER, 1813; MELLOR, 1923; JOHNSTON & WILLIAMSON, 1916; SIEGEL, 1960). Spätere Arbeiten jedoch zeigten, daß dieser stabilisierende Effekt nur ab einem Sr^{2+}-Gehalt von etwa 15 Mol % und höher betrachtet werden kann. Da der maximale Sr^{2+}-Gehalt eines Aragonites bei 3,87 Mol % liegt (DEER et al., 1962), wurde die These vom stabilisierenden Effekt abgelehnt (BATHURST, 1975; S.241).

B. Sr^{2+} als Faziesindikator

Neben den zahlreichen Versuchen diagenetische Vorgänge anhand der Sr^{2+}-Verteilung in marinen Karbonaten zu erklären, häuften sich in den letzten Jahrzehnten wissenschaftliche Arbeiten, die sich als Ziel gesetzt haben, die allgemeinen Richtlinien der Sr^{2+}-Verteilung in Kalksteinen festzustellen. So argumentierte BAUSCH (1968) daß der Strontiumgehalt eines Karbonates von vier Faktoren abhängig sei. Diese gab BAUSCH mit Alter,

Tongehalt, Salinität und Bildungsmilieu des Gesteins an. Es wurde allerdings festgestellt, daß der Autor unter dem Begriff Bildungsmilieu allgemeine sedimentologische Verhältnisse versteht. Präzise Milieuparameter wie etwa Temperatur, pH oder Eh bleiben unberücksichtigt. Die Abhänigkeit des Sr^{2+}-Gehaltes von der Bildungstemperatur ist jedoch unter den verschiedenen Autoren umstritten. So berichtet LOWENSTAM, (1961) über eine Zunahme des Sr^{2+} mit zunehmender Temperatur in rezenten Brachiopoden, während PILKEY & HOWER, (1960) HARRIS & PILKEY (1966) das Gegenteil bei den Echinoiden feststellten.
Es hat den Anschein, daß der biologische Kontrolleffekt in dieser Beziehung eine große Rolle spielt. Es kann jedoch angenommen werden, daß bei organischer Fällung die Sr^{2+}/Ca^{2+}-Beziehung in der Lösung eine Hauptrolle spielt. Dabei können die Temperatur und Konzentrationen der Lösungspartner einen Effekt von untergeordnetem Maße haben.
Aus der oben genannten Kontroverse entsteht eine Meinungsverschiedenheit über die Fähigkeit des Sr^{2+}, als Faziesindikator zu dienen. So spalten sich die Meinungen zwischen denjenigen, die diese Anwendung verteidigen (KINSMAN, 1969; VEIZER & DEMOVIČ, 1974; u.a., die sich vorsichtig dazu äußern (FLÜGEL & WEDEPOHL, 1967; BATHURST, 1975) und jenen, die eine solche Anwendung kategorisch ablehnen (SCHROEDER, 1969; SCHROEDER & SIEGEL, 1969).

3.4.4 Kalium

Wegen der Störung der anderen Alkalimetalle bei der Bestimmung des Kaliums wurde auf die Erforschung seiner Rolle in den Karbonatgesteinen zum Teil verzichtet. Es wurde jedoch festgestellt, daß spezielle Methoden bei der Atomabsorptionsanalyse, wie z.B.

die Standard-Additions-Methode, solche Schwierigkeiten zum größten Teil aufheben. Obwohl diese Methode in der vorliegenden Arbeit nicht angewendet wurde, sind durch Vergleich mit Proben, die die gleichen Mengen von den anderen Alkalielementen enthalten, die Störungen eliminiert worden.
Es muß weiter erwähnt werden, daß durch den Gebrauch von Hohlkathodenlampen unter den auf S.25 beschriebenen Bedingungen die Nachweisgrenze dieses Elementes erheblich verbessert werden kann.
Über die Rolle dieses Elements in den Karbonatgesteinen liegen außer den Arbeiten von TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) und NIGGLI (1952) sehr spärliche Angaben in der Literatur vor. So geben TURKIAN & WEDEPOHL den durchschnittlichen Kaliumgehalt der Karbonate mit 2700 - 2900 ppm an während NIGGLI diesen mit 2341 ppm angibt.
Über den Kaliumgehalt in organischen Karbonaten bestehen vereinzelte Angaben in der Literatur. Diese wurden von MILLIMAN (1975) in seinem Buch über die rezenten Karbonate aufgeführt. Daraus könnte entnommen werden, daß der Gehalt an Kalium in diesen Karbonaten einen Wert zwischen 18 ppm für Muschelschalen und 10000 ppm für Ostracoden beträgt. Daneben vertritt MILLIMAN weiter die These, daß sich Kalium sowie Natrium als aufgefangene Meersalze (Chloride) in den Karbonaten befinden. Eine Beziehung zwischen Kalium und der Ionenanreicherung des Bildungsmilieus scheint unbekannt zu sein, jedoch wird die Beziehung zur Mineralogie in den meisten Arbeiten erwähnt. Die verschiedenen Autoren sind sich darin einig, daß K^+-Konzentrationen in der Lösung zur Bildung von Aragonit führen (BATHURST, 1975).
Experimentelle Arbeiten, die von WHITE, (1977) durchgeführt wurden, deuten darauf hin, daß K^+-Ionen in Aragonit als Karbonate auftreten können. Diese Erscheinung läßt vermuten, daß kleine Mengen von Kalium in

Gitterfehlern der Aragonitkristalle vorkommen.

3.5 Analysenergebnisse

3.5.1 Calcium in den untersuchten Proben

Außer für Vergleichszwecke ist die Bestimmung des Calciumgehalts in den Karbonatmineralien von keinem großen Interesse, denn Calcium bildet das Hauption dieser Mineralien. Calcium wurde hier jedoch bestimmt, um die verschiedenen Vertretungsmöglichkeiten der Spurenelemente durch Korrelation zu erfassen.

Mittelwerte des Calciumgehaltes in den verschiedenen untersuchten Proben wurden gebildet und in der Tabelle 3 dargestellt.
Dabei hat der Calciumgehalt in den Wirbelauer Proben einen Wert zwischen 36,9% für Zement 1b und 39% für die Algen. Die Feichtensteiner Proben besitzen Werte zwischen 37% für die Sedimente und Algen und 38,4% für Zement III. Bei den Adneter Proben sind die Werte niedriger als in den beiden ersten Gebieten. Hier schwankt der Calciumgehalt zwischen 34.4% für Zement III und 36%.für die Algen.
Die verschiedenen Verhältnisse des Calciums zu den anderen Lösungspartnern werden jeweils bei den untersuchten Ionen besprochen.

3.5.2 Mg^{2+} in den untersuchten Zementproben

Der Mg^{2+}-Gehalt in Wirbelau weist im allgemeinen einen Abfall zwischen Zement I und Zement II auf. Der Vorgang der Zementbildung scheint jedoch in diesem Gebiet anhand der Mg^{2+}-Verteilungskurve (Abb.9 S.37) einem Zweiphasengesetz zu unterliegen. Diese Annahme geht aus der Feststellung hervor, daß der Magnesiumgehalt eine Zunahme zwischen Zement 1a und 1c aufweist; danach nimmt der Gehalt bis Zement III stark ab (vergl. Abb.9, S.37 und Tab.4). Der maximale Wert des Mg^{2+}-Gehaltes

Tab.3 Mittelwerte des Calciumgehalts in Prozent

1. WIRBELAU

Art der Probe	Mittelwert	St.-Abweichung	St.-Abweichung %	Zahl der Proben
Z.1a	37.3	1.5	4.28	16
Z.1b	36,9	1.2	3.38	17
Z.1c	37.1	1.2	3.39	14
Z.1d	37.0	1.6	4.33	16
Z.1e	37.3	1.6	4.37	13
Z.IIa	37.4	1.3	3.64	15
Z.IIb	37.6	1.5	4.21	12
Z.III	37.6	1.2	3.45	18
Korallen	37.7	0.9	2.55	6
Sedimente	38.4	1.7	4.52	3
Algen	39.0	0.6	1.59	3

2. FEICHTENSTEIN

Z.1a	37.7	0.51	1.35	8
Z.1b	38.0	0.64	1.69	8
Z.1c	37.5	0.93	2.49	8
Z.1d	37.0	0.95	2.56	7
Z.II	37.7	0.70	1.88	5
Z.III	38.4	0.65	1.72	8
Sedimente	37.0	1.90	5.15	2
Korallen	37.4	0.07	0.20	3

3. ADNET

Z.I	34.9	0.69	1.99	6
Z.II	34.8	1.56	4.47	8
Z.III	34.4	0.80	2.32	6
Korallen	36.0	1.73	4.83	4
Algen	36.0	2.38	6.62	5
Sedimente	35.8	1.52	4.26	10

Tab.4 Mittelwerte des Magnesium-Gehaltes in ppm

1. WIRBELAU

Art der Probe	Mittelwert ppm	St. Abweichung	St. Abweichung %	Zahl der Proben
Z.1a	4370	1300	29.9	16
Z.1b	4810	1740	26.1	17
Z.1c	5420	1460	27.0	14
Z.1d	4980	1070	21.6	16
Z.1e	4720	970	20.6	13
Z.IIa	4140	1050	25.2	15
Z.IIb	3900	1310	33.6	12
Z.III	3170	740	23.4	18
Korallen	3010	590	19.6	6
Sedimente	2790	50	2.0	3
Algen	2860	150	5.2	3

2. FEICHTENSTEIN

Z.1a	2980	780	26.3	8
Z.1b	5560	1740	31.4	8
Z.1c	3870	410	10.7	8
Z.1d	9670	3310	34.2	7
Z.II	3020	360	12.1	5
Z.III	1470	40	3.3	8
Sedimente	2210	380	17.5	2
Korallen	3830	1460	38.2	3

3. ADNET

Z.I	2910	320	11.0	6
Z.II	2260	280	12.7	8
Z.III	2100	190	9.2	6
Korallen	2930	570	19.5	4
Algen	2640	280	10.9	5
Sedimente	2500	260	10.6	10

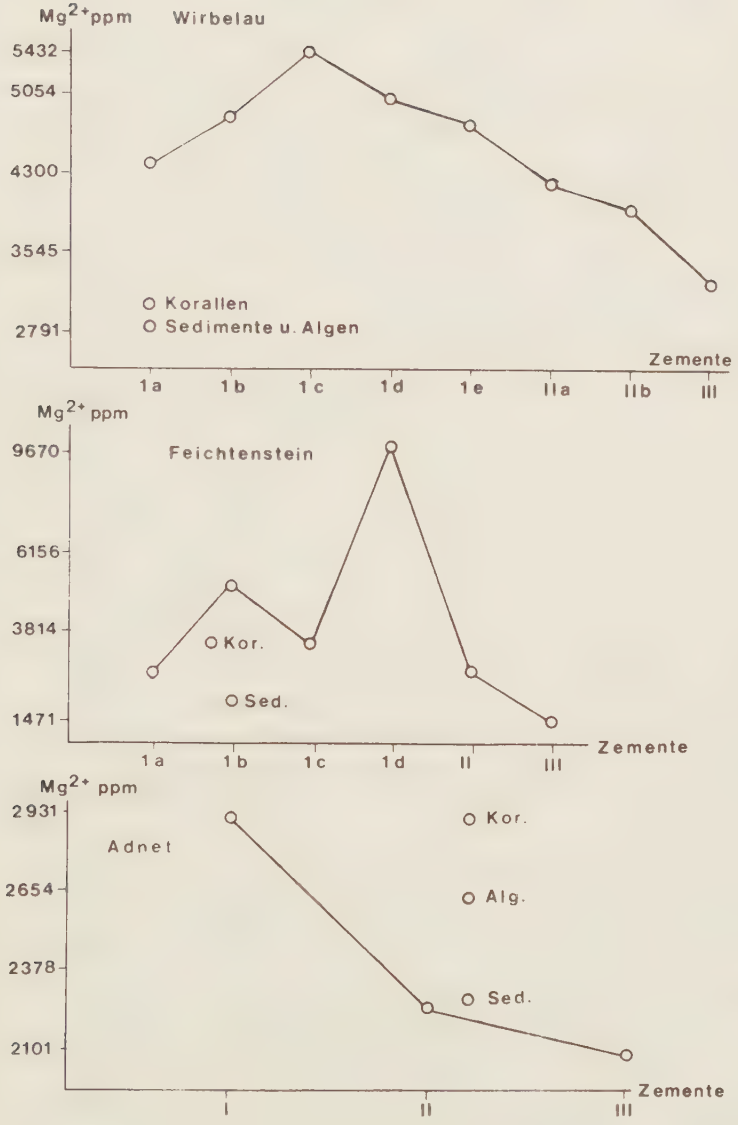


Abb.9 Magnesium-Verteilungskurven der untersuchten Proben

bei Zement 1c kann als Folge einer Temperaturzunahme bei der Bildung dieser Schale oder durch Salinitätsschwankungen des Bildungsmilieus entstanden sein. In beiden Fällen muß eine Änderung in der Mineralogie der gebildeten Zemente aufgetreten sein. Hieraus folgt die Annahme, daß es sich bei den zwei Phasen um eine calcitische und eine spätere aragonitische Phase handelt. Diese Annahme ist jedoch in diesem Stadium der Arbeit nicht ohne größere Einwände zu rechtfertigen. Denn solche fazielle Aussagen können nicht durch einen einzelnen Parameter gemacht werden. Auf diese Frage und andere verschiedene Aspekte ihrer Besprechung wird im letzten Teil der Arbeit (s.78) wieder eingegangen.

Bei den Feichtensteiner Proben weist die Kurve (Abb.9, S.37) zwei Maxima auf, wodurch der Eindruck erweckt wird, daß der allgemeine Prozeß der Hohlraumbildung in beiden Gebieten der gleichen Gesetzmäßigkeit unterliegt. Es muß jedoch erwähnt werden, daß die petrographische Untersuchung eine leichte Dolomitisierung bei der Schale 1d in diesem Gebiet nachgewiesen hat. Dies ist natürlich eine klare Rechtfertigung für den hohen Mg^{2+}-Gehalt dieser Zementschale. Es wird später durch die Faktorenanalyse bewiesen werden, daß die Zunahme des Mg^{2+}-Gehaltes durch einen Temperaturanstieg eingetreten ist.
Die Adneter Proben zeigen durch eine pauschale Probennahme allerdings nur den allgemeinen Abfall des Mg^{2+}-Gehaltes zwischen Zement I und Zement III (s.Abb.9)

3.5.2.1 Die Mg^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse

Mg^{2+} weist in allen untersuchten Proben eine deutlich negative Korrelation zum Calcium auf. Diese Erscheinung ist nach den bekannten Ergebnissen der Karbonatgeochemie zu erwarten. Denn Mg^{2+} ist ein bekannter Vertreter des Calciums im Karbonatgitter.

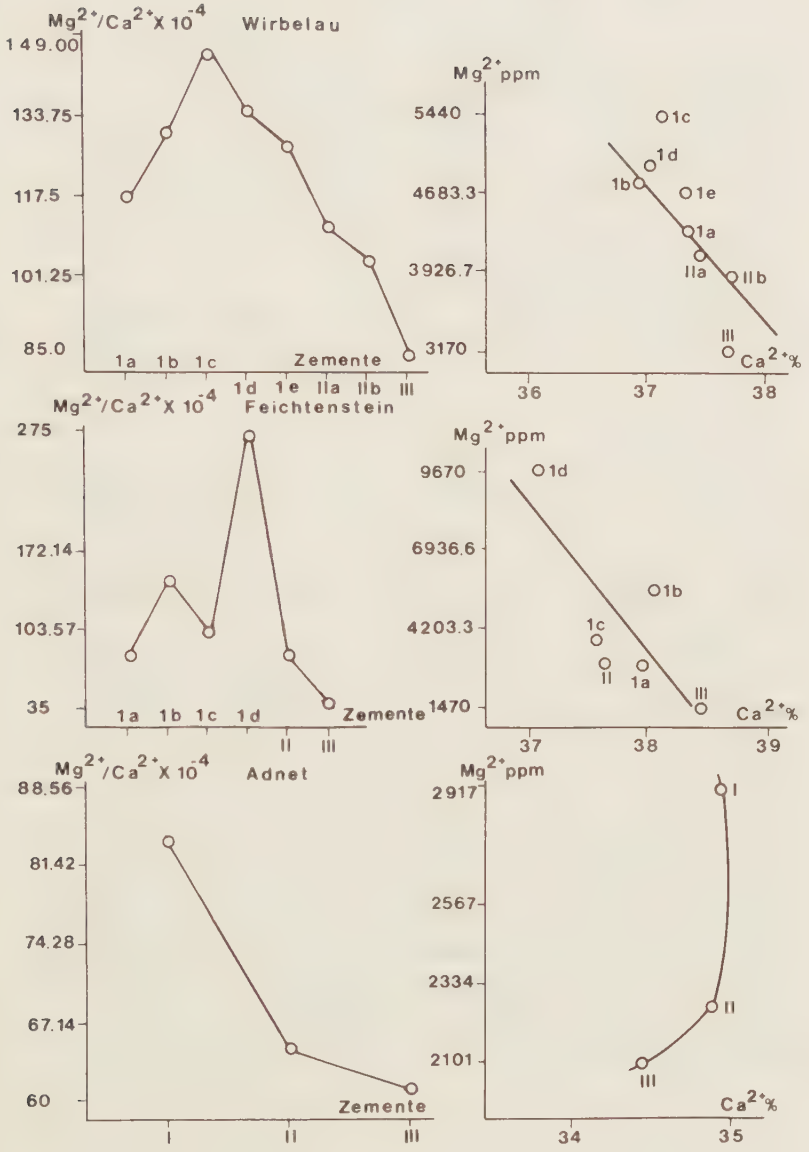


Abb.10 Darstellung der Mg^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse

Die Mg^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse sind weiterhin durch die Abb.10, S.39 kenntlich gemacht. In diesem Zusammenhang besteht die Möglichkeit, einige Spekulationen über die Bildungsmineralogie zu machen, wobei der Verlauf der Kurve ab Z.1a bis 1c (Wirbelau) die Verhältnisse, die für die Calcitbildung geeignet sind, aufweist, während die von 1c in Richtung Zement III einen Hinweis auf aragonitische Verhältnisse zeigt.

3.5.2.2 Die Mg^{2+}/Na^{+}-Verhältnisse

Die Wirbelauer und Adneter Proben zeigen eine deutliche positive Korrelation zwischen Na^{+} und Mg^{2+}. Die Korrelation in den Feichtensteiner Proben ist von geringer Bedeutung, jedoch zeigt sie auch denselben Trend (Abb.11).

Diese Korrelation ist auf das Verhältnis beider Elemente zur Salinität oder Temperatur zurückzuführen. Denn beide Elemente zeigen eine positive Korrelation mit der Salinität sowie mit der Temperatur des Bildungsmilieus (CLARKE & WHEELER, 1917; CHAVE, 1954 und MILLIMAN,1974).

Wie aus der Abb.11a zu entnehmen ist, hat die Abnahme von Mg^{2+} bei den Zementen einen höheren Wert als die des Natriums, während die Korallen, Sedimente und Algen mehr Na^{+} als Mg^{2+} bei der Diagenese verlieren. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf die frühe Mineralogie beider Gruppen zurückzuführen. Da die zweite Gruppe bei der Inversion der metastabilen Mineralphasen (Aragonit und Magnesiocalcit mehr Na^{+} im Verhältnis zu Magnesium verloren hatte, läßt sich vermuten, daß der Anteil an Aragonit bei dieser Gruppe höher als Magnesiocalcit gewesen ist. Dagegen scheinen die Zemente nach diesem Argument einen höheren Anteil an Magnesiocalcit besessen zu haben.

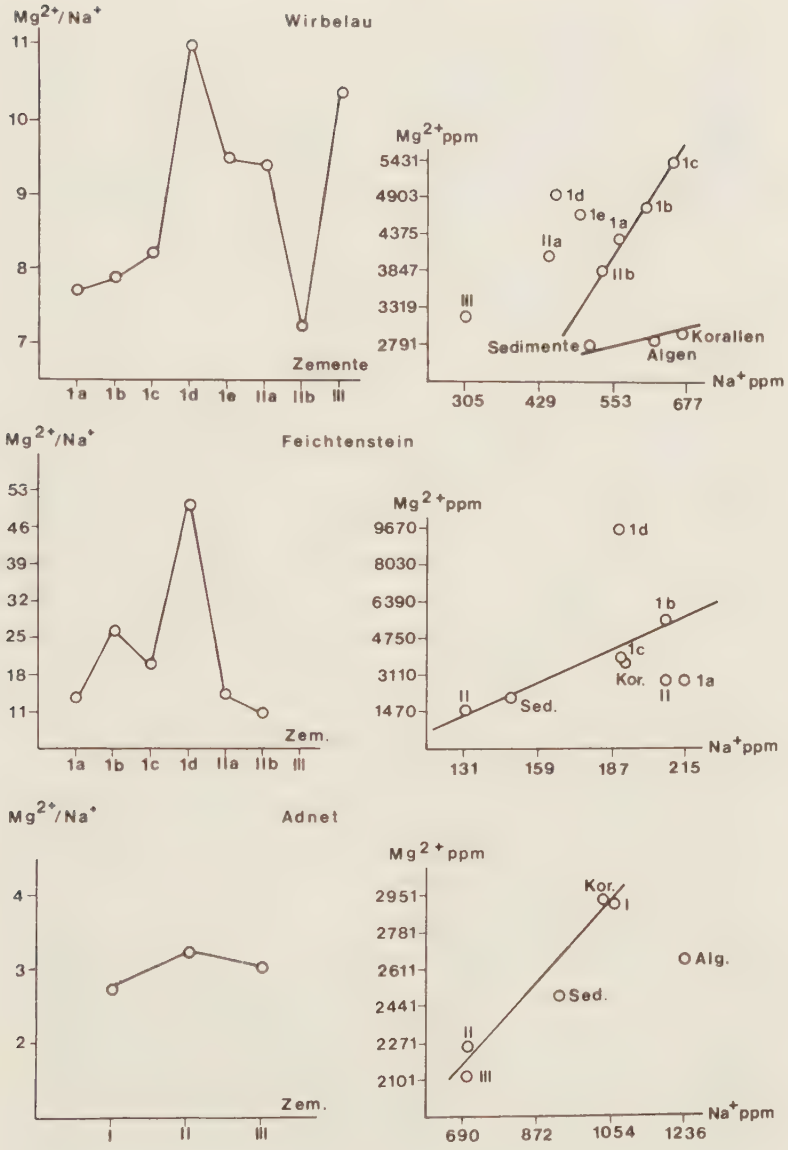


Abb.11 Darstellung der Mg^{2+}/Na^{+}-Verhältnisse

3.5.2.3 Mg^{2+}/Sr^{2+}-Verhältnisse

Mg^{2+} und Sr^{2+} bilden eine relativ hohe positive Korrelation in den frühen Zementen der drei untersuchten Gebiete. Diese Korrelation gilt jedoch nicht für die später gebildeten Zemente, denn in Zement III bemerken wir eine abrupte Zunahme des Strontiumgehaltes verbunden mit einer Abnahme des Magnesiums. Diese Erscheinung, die sich in allen untersuchten Proben bemerkbar macht, kann entweder diagenetischen Ursprungs oder durch die Bildungsmineralogie bedingt sein. Eine Betrachtung der Abb.12 auf S.43 zeigt, daß der Strontiumgehalt des blockigen Calcits einen Mittelwert zwischen den früheren Zementen auf der einen Seite und den Sedimenten und biogenen Komponenten auf der anderen Seite hat. Diese Feststellung läßt vermuten, daß das Karbonatmaterial für diesen Zement aus allen Teilen des Riffs gesammelt worden ist. Es hat auch den Anschein, daß der hohe Sr^{2+}-Gehalt nach diesem Konzept eine Resultat der diagenetischen Sr^{2+}-Umverteilung in den anderen Komponenten ist.

Eine weitere Beobachtung aus der Abbildung, die sich trotz der allgemeinen Tendenz zur positiven Korrelation bemerkbar macht, ist die Schwankung der Mg^{2+}/Sr^{2+}-Verhältnisse in den sukzessiven Schalen des Zement I in Wirbelau und Feichtenstein.

3.5.2.4 Mg^{2+}/K^{+}-Verhältnisse

Zwischen Mg^{2+} und K^{+} bestehen sowohl in den Wirbelauer wie in den Adneter Proben starke positive Korrelationen. Diese Korrelation ist in den Feichtensteiner Proben, durch eine spätere Anreicherung an K^{+} aus den benachbarten Tonen (s. die petrographische Beschreibung S.15) stark verschleiert. In Zement II und III dieser Proben tritt eine pseudonegative Korrelation auf. Die positive Korrelation zwischen Mg^{2+} und K^{+} kann eine fazielle Deutung über die Salinität oder die Temperatur liefern.

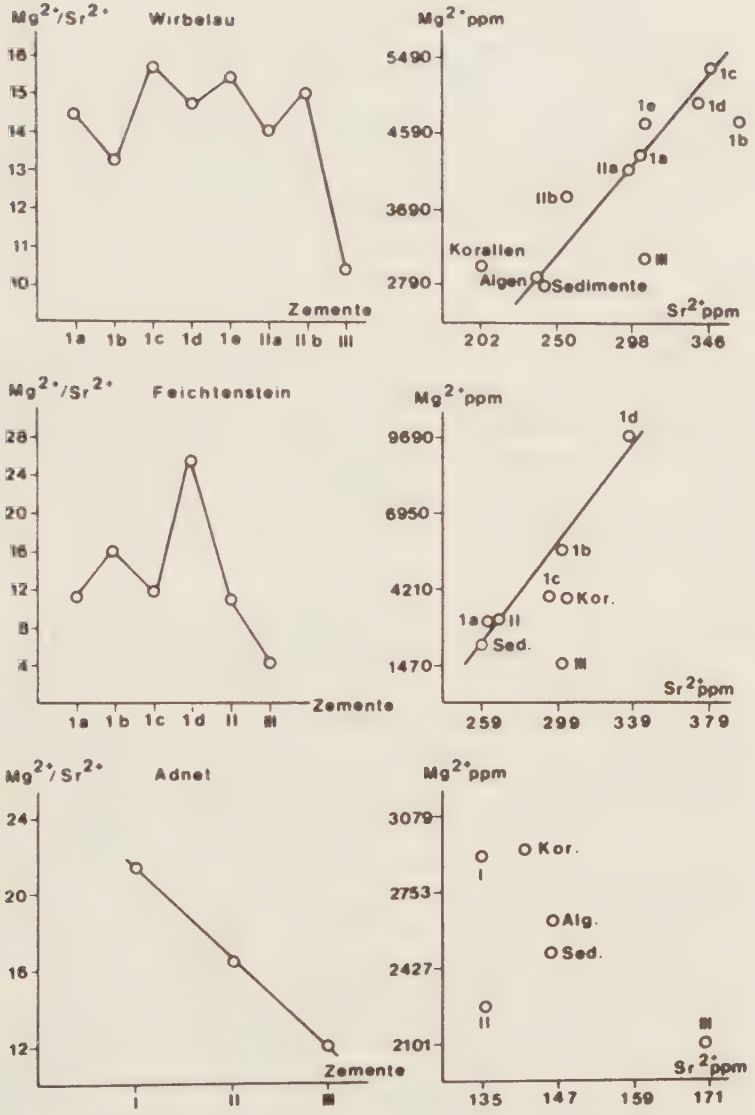


Abb.12 Darstellung der Mg^{2+}/Sr^{2+} Verhältnisse

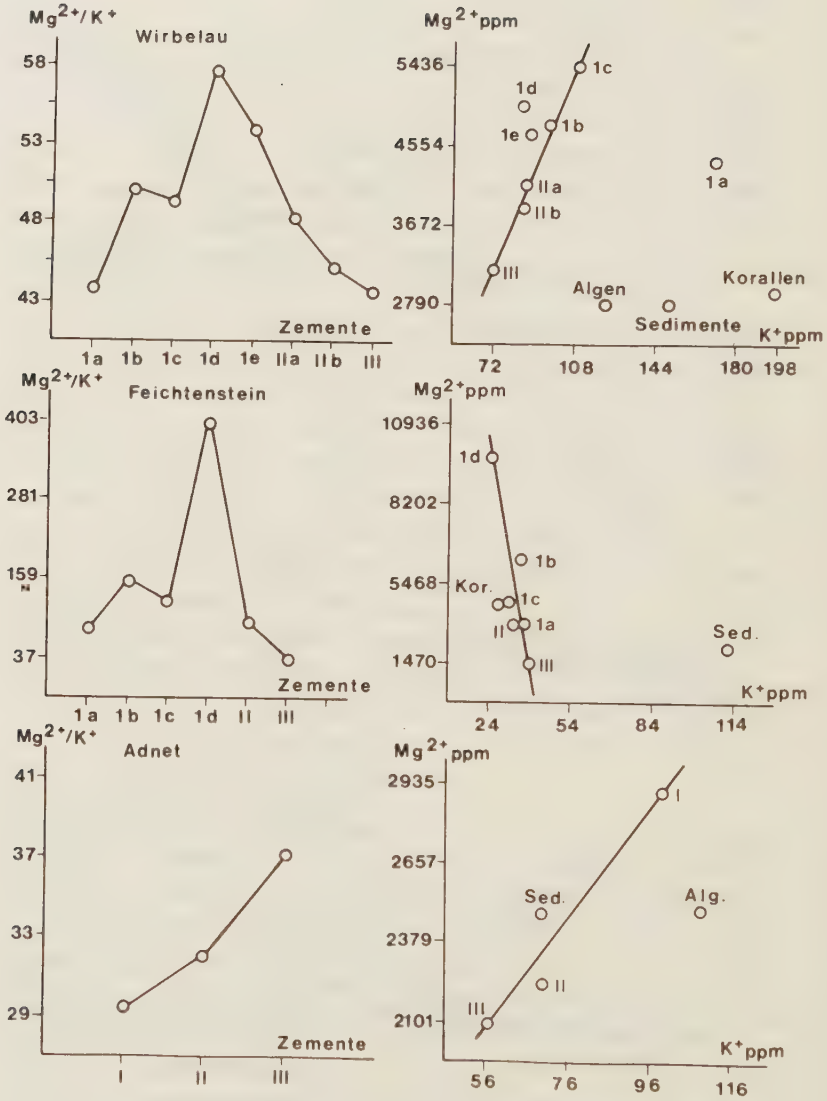


Abb.13 Darstellung der Mg^{2+}/K^{+}-Verhältnisse

Da aber die Angaben über die Beziehung des Magnesiums zur Salinität widersprüchlich sind, wird hier eine Temperaturdeutung bevorzugt. Diese Frage wird jedoch später im Laufe dieser Arbeit diskutiert. Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, daß der blockige Calcit in den drei Gebieten ähnliche Werte für Mg^{2+}/K^{+} besitzt. Dieser beträgt in Adnet und Feichtenstein 37. In Wirbelau besitzt das Verhältnis einen Wert von 43. Auffällig ist jedoch der Verlauf der Mg^{2+}/K^{+}-Kurve für die verschiedenen Zemente in Wirbelau und Feichtenstein. Beide Kurven zeigen eine deutliche Ähnlichkeit, wobei die Verhältnisse in Zement I eine Schwankung zeigen, während die Zemente II und III verhältnismäßig niedrige Werte aufweisen. Diese Ähnlichkeit der Kurven kann einen zusätzlichen Hinweis für eine Gesetzmäßigkeit bei der Hohlraumfüllung in beiden Gebieten liefern (s. Abb.13, S.44).

3.5.3 Natrium in den untersuchten Proben

Der Natriumgehalt in den untersuchten Proben ist sehr unterschiedlich (s.Tab.5). Die Streuung der Werte ist auf die verschiedene Herkunft und unregelmäßige Zusammensetzung der Proben zurückzuführen. Die Mittelwerte zeigen jedoch eine klare Trennung der Probenarten. Sie zeigen einen Maximalgehalt bei Z Ia, der in Richtung Z III stark abnimmt (vergl. Abb.14). Außer den hohen Werten bei den Korallen in Adnet sind die anderen Werte jedoch mit den in der Literatur bekannten Werten vergleichbar.

Neben der klaren Abnahme des Na^{+}-Gehalts von Zla bis Z III, die in den drei untersuchten Gebieten deutlich ist, zeigen die Korallen und Algen hohe Werte im Verhältnis zu den anderen Komponenten, während die Sedimente einen mittleren Wert zeigen.

Die Natriumverteilung in den einzelnen Zementgenerationen zeigt eine Schwankung, die wahrscheinlich auf die

Tab.5 Mittelwerte des Natrium-Gehalts in ppm

1. WIRBELAU

Art der Probe	Mittelwert ppm	St. Abweichung	St. Abweichung %	Zahl der Proben
Z.1a	563	359	63.7	16
Z.1b	607	470	77.4	17
Z.1c	657	441	67.1	14
Z.1d	457	232	50.6	16
Z.1e	496	259	52.3	13
Z.IIa	442	338	76.5	15
Z.IIb	537	340	63.3	12
Z.III	305	205	67.1	18
Korallen	666	239	35.9	6
Sedimente	510	62	12.1	3
Algen	595	254	42.7	3

2. FEICHTENSTEIN

Z.1a	215	16	7.7	8
Z.1b	208	36	17.4	8
Z.1c	189	29	15.5	8
Z.1d	190	28	14.9	7
Z.II	208	44	21.3	5
Z.III	131	27	20.6	8
Sedimente	149	9	6.1	2
Korallen	193	38	20.0	3

3. ADNET

Z.I	1056	356	33.7	6
Z.II	695	512	73.6	8
Z.III	689	532	77.2	6
Korallen	1026	255	24.9	4
Algen	1233	609	49.4	5
Sedimente	914	323	35.4	10

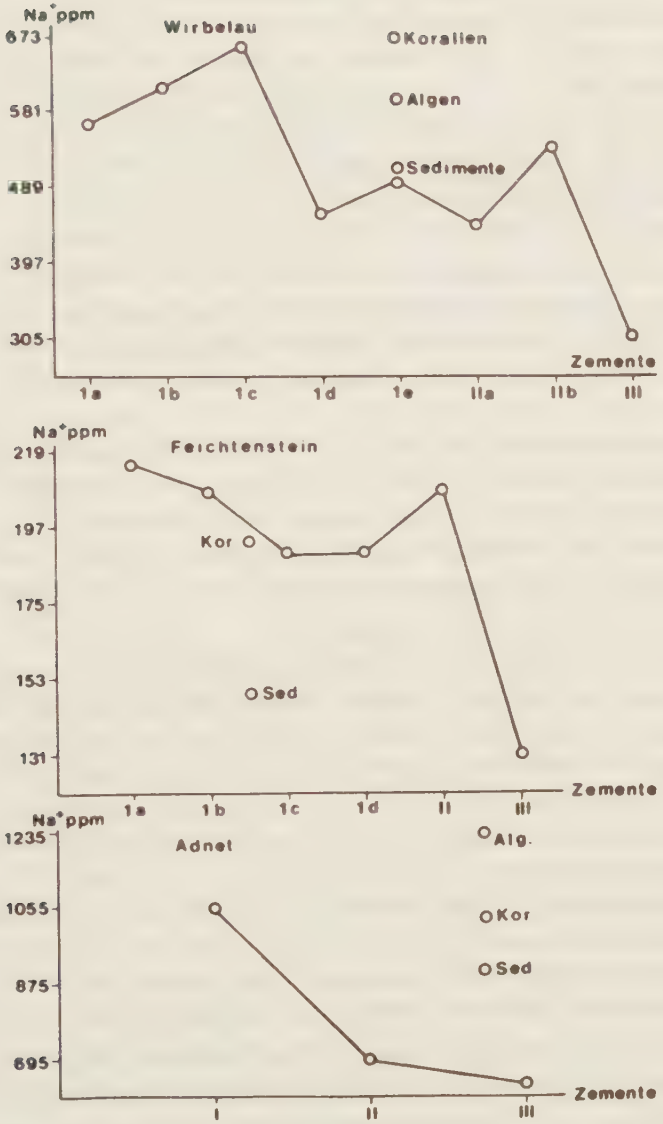


Abb.14 Natrium-Verteilungskurven
der untersuchten Proben

Salinitätsschwankungen des Bildungsmilieus zurückzuführen sind. Man beobachtet in den Wirbelauer Proben (Abb.14) eine Zunahme von 1a bis 1c, eine Abnahme von 1c bis 1d und wieder eine Zunahme von 1d bis 1e. Zement II weist im allgemeinen niedrigere Werte als Zement I auf, jedoch auch eine Zunahme von IIa bis IIb. Der blockige Calcit (Z.III) ist mit seinen sehr niedrigen Werten deutlich differenziert.

Eine ähnliche Schwankung zeigen die Feichtensteiner Proben und dabei behalten sie denselben Trend zur Abnahme des Na^+-Gehaltes von Zement I bis Zement III. Dasselbe ist auch in den Adneter Proben zu bemerken (Abb.14).
Die Schwankungen innerhalb jeder Zementart deuten daraufhin, daß die Grenzen zwischen den Generationen bzw. Subgenerationen Zeitgrenzen sind. Daraus folgt, daß sich die verschiedenen Schalen unter verschiedenen Bedingungen gebildet haben müssen.

3.5.3.1 Die Na^+/Ca^{2+}-Verhältnisse

Außer einer unbedeutenden negativen Korrelation zwischen Na^+ und Ca^{2+} in den Wirbelauer Proben, besteht bei den anderen Proben keine Korrelation zwischen diesen beiden Ionen (s. Abb.15). Diese Feststellung ist ein weiteres Argument gegen die Annahme, daß die Na^+-Ionen im Karbonatgitter als Austausch für Ca^{2+} vorhanden sind.
Aus der Abb.15 sind folgende Beobachtungen von besonderem Interesse:
a) Die Abnahme des Na^+-Gehaltes wird von einer verhältnismäßig geringen Zunahme des Ca^{2+}-Gehaltes begleitet.

b) Der blockige Calcit scheint sein Karbonatmaterial aus den ursprünglichen Komponenten (Korallen, Algen und Sedimente) sowie den früheren Zementen bezogen zu haben.
Aus den oben aufgeführten Bobachtungen läßt sich vermuten, daß die Na^+-Ionen in den untersuchten Proben zum

größten Teil in einer leicht abtragbaren Form vertreten sind. Diese Form ist wahrscheinlich strukturell unabhängig vom Karbonatgitter.

3.5.3.2 Die Na^+/Sr^{2+}-Verhältnisse

Während die Adneter Proben eine ausgesprochen negative Korrelation zwischen Na^+ und Sr^{2+} zeigen, weisen die Feichtensteiner Proben eine unbedeutende negative Korrelation auf. Die Wirbelauer Proben zeigen eine differenzierte Haltung der Zemente gegenüber den biogenen Komponenten und Sedimenten (Abb.16). Darin zeigen die Zemente eine positive Korrelation, während die biogenen Komponenten eine negative Korrelation aufweisen. Dieses differenzierte Verhalten zeigt, daß die Inversion durch die organischen Stoffe gesteuert sein kann.
Der Sr^{2+}-Gehalt des blockigen Calcits in den Wirbelauer Proben (Abb.16) deutet ferner auf seine Herkunft als Mischprodukt der gesamten Inversionsprozesse im Gestein hin.

5.3.3 Die Na^+/K^+-Verhältnisse

Während die Feichtensteiner Proben keine bedeutende Korrelation zwischen diesen beiden Parametern zeigen, weisen die Wirbelauer und Adneter Proben eine ausgesprochen positive Korrelation der beiden Ionen auf (s.Abb.17, S. 55), In Wirbelau unterscheiden sich wieder die Zemente von den organischen Komponenten und Sedimenten anhand der Neigung der Korrelationsgraden. Dies deutet auf die verschiedenen Bildungsmineralogien hin. Der Na^+-Gehalt der Wirbelauer Sedimente, der einen mittleren Wert zwischen den Algen und Korallen zeigt, ruft die Annahme hervor, daß die Sedimente ein Produkt des Abbaus von organischen Komponenten sind.

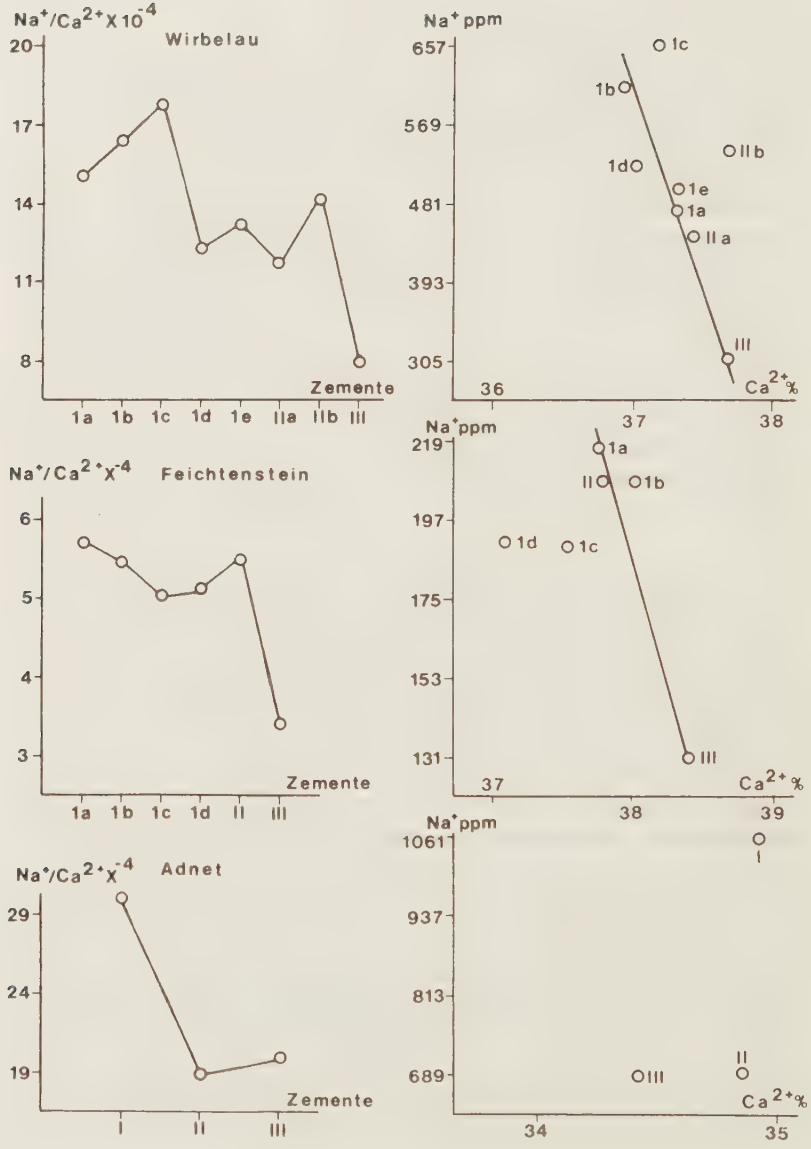


Abb.15 Darstellung der Na^+/Ca^{2+}-Verhältnisse

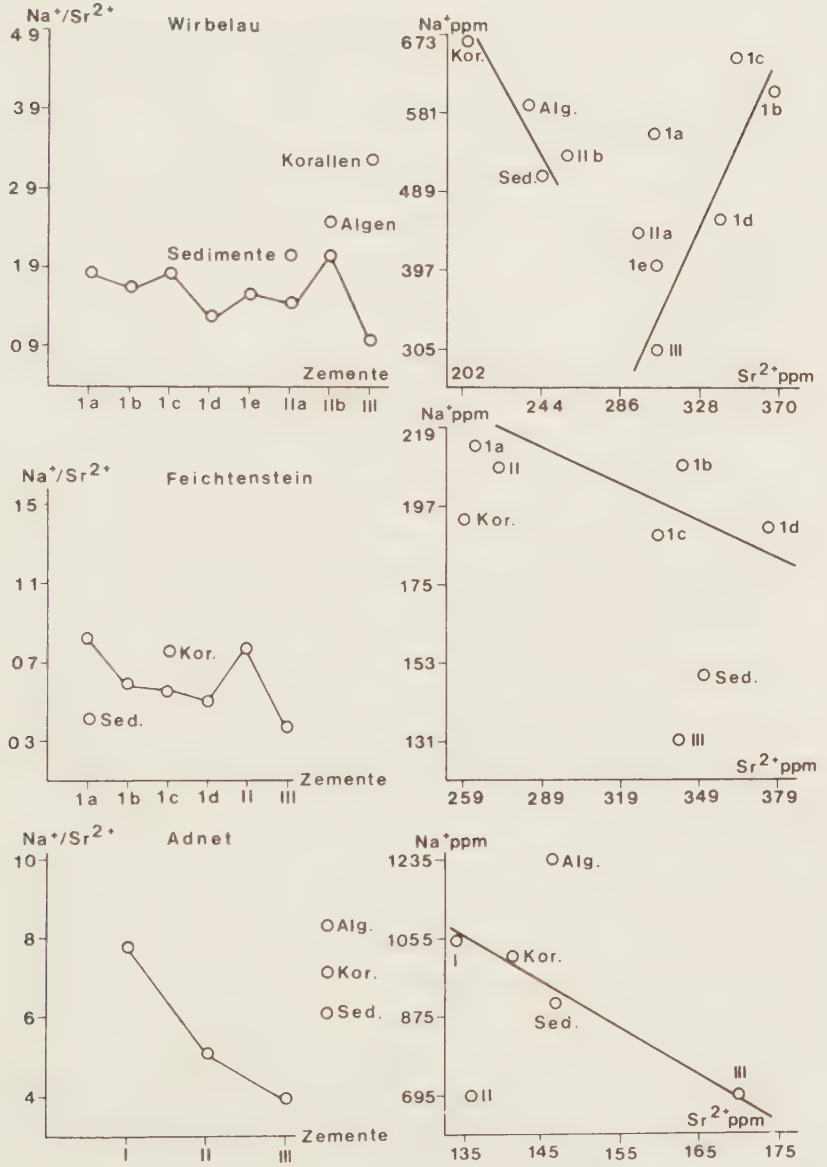


Abb.16 Darstellung der Na^+/Sr^{2+}-Verhältnisse

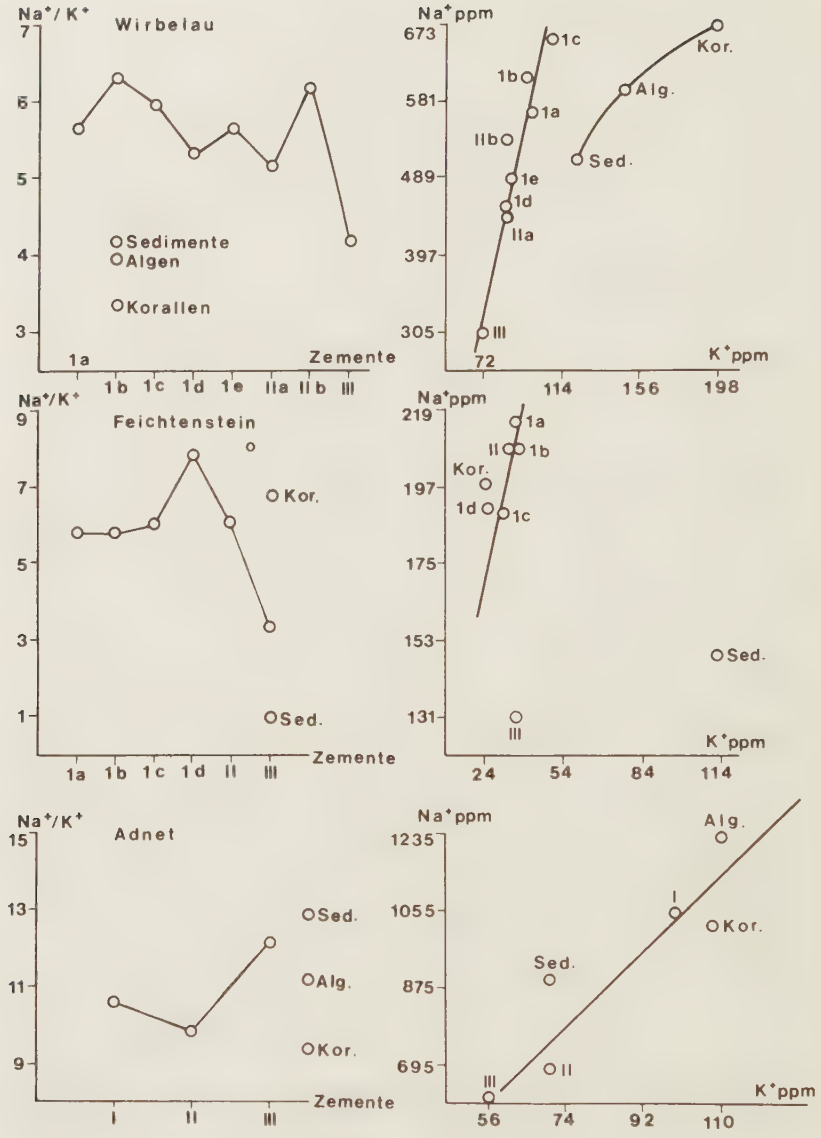


Abb.17 Darstellung der Na^+/K^+-Verhältnisse

3.5.4 Strontium in den untersuchten Proben

Die Mittelwerte des Sr^{2+}-Gehaltes in den verschiedenen Komponenten sind in der Tab.6 aufgeführt. Dabei wird beobachtet, daß die Adneter Proben, wegen der pauschalen Probennahme, eine allgemeine Zunahme des Strontiumgehaltes von Zement I bis Zement III zeigen (Abb.18), während die Wirbelauer- und Feichtensteiner Proben zwei verschiedene Trends aufweisen. Der Strontiumgehalt schwankt in Feichtenstein zwischen Zement 1a und Zement 1d in derselben rhythmischen Form, die oft beobachtet wurde, während sich in Wirbelau außer einem Anstieg dieses Gehalts zwischen Zement 1a und Zement 1b ein fortgesetzter Abstieg dieses Gehalts bis Zement IIb deutlich bemerkbar macht. Allgemein ist jedoch in allen untersuchten Proben der Anstieg des Sr^{2+}-Gehalts in dem blockigen Calcit (Zement III). Betrachten wir den absoluten Wert des Sr^{2+}-Gehaltes in dem blockigen Calcit in den drei untersuchten Gebieten, so fällt auf, daß dieser einen Mittelwert zwischen allen anderen Komponenten bildet. Diese Tatsache läßt vermuten, daß die Strontiumanreicherung in dem blockigen Calcit als Resultat einer diagenetischen Ansammlung dieses Elements betrachtet werden kann. Ein solcher Prozeß kann durch die Inversion von aragonitischen metastabilen Zementphasen zustande kommen. Da die Inversion jedoch erst unter dem Einfluß von ionenarmen Gewässern geschieht, (BERNER, 1966) kann diese Beobachtung eine Datierung für den Anfang der diagenetischen Umwandlung der frühen Zemente liefern. Hieraus folgt, daß die Auswanderung des Strontiums bzw. die Inversion der ursprünglich aragonitischen Zemente nach Abschluß der Ablagerung von Zement I und unmittelbar vor der Bildung des Zements III stattgefunden haben muß.
Dieses Modell ist allerdings für die frühen Phasen der Diagenese gedacht. Denn die Gesamtwerte zeigen bei allen

Tab.6 Mittelwerte des Strontiumgehaltes in ppm

1. WIRBELAU

Art der Probe	Mittelwert ppm	St.-Abweichung	St.-Abweichung %	Zahl der Proben
Z.1a	303	143	47	16
Z.1b	365	155	42	17
Z.1c	346	133	38	14
Z.1d	339	121	35	16
Z.1e	306	150	49	13
Z.IIa	297	97	32	15
Z.IIb	256	102	39	12
Z.III	306	99	32	18
Korallen	202	95	46	6
Sedimente	245	18	7	3
Algen	239	17	7	3

2. FEICHTENSTEIN

Z.1a	263	28	10	8
Z.1b	343	59	17	8
Z.1c	331	32	9	8
Z.1d	376	39	10	7
Z.II	273	48	17	5
Z.III	342	64	18	8
Sedimente	349	28	8	2
Korallen	259	33	12	3

3. ADNET

Z.I	135	20	15	6
Z.II	136	17	12	8
Z.III	170	12	7	6
Korallen	142	12	8	4
Algen	146	6	4	5
Sedimente	147	26	18	10

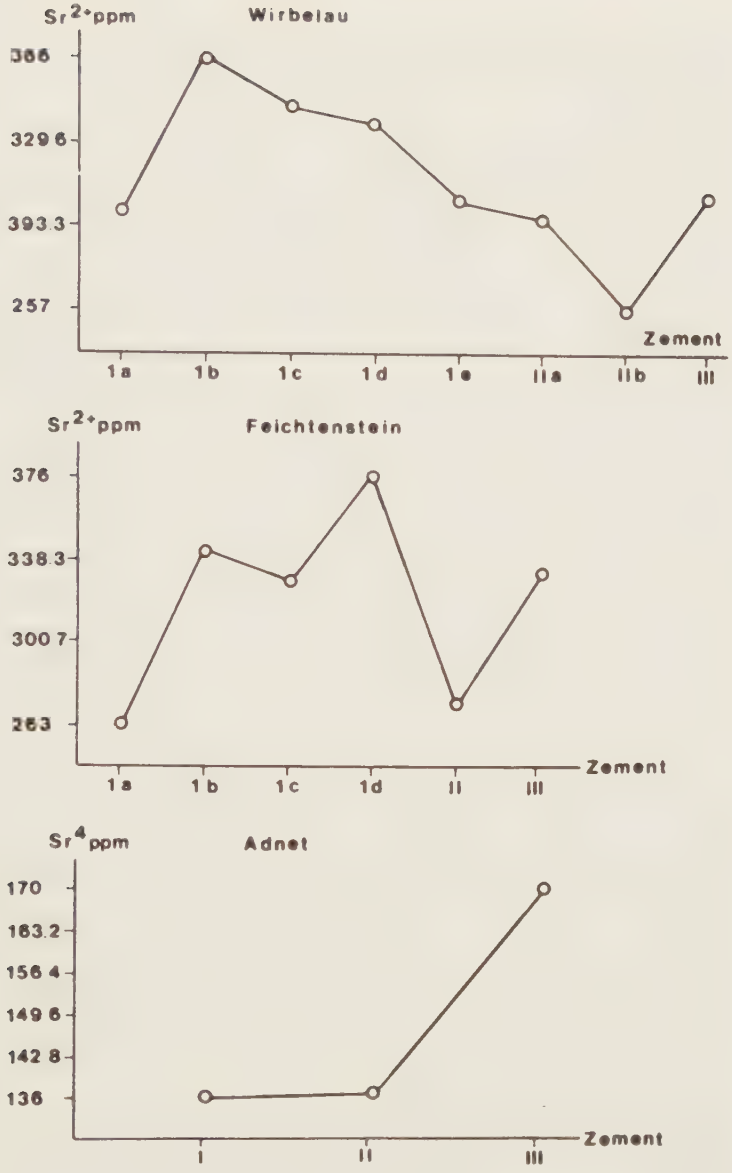


Abb.18 Strontium-Verteilungskurven
der untersuchten Proben

Komponenten einen erheblichen Verlust an Sr^{2+}, der durch spätere diagenetische Änderungen verursacht worden sein muß.
Aus diesen Überlegungen folgt die Annahme, daß es sich bei der Hohlraumfüllung in den drei untersuchten Gebieten um zwei Hauptzementationsvorgänge handelt. Der erste Vorgang (Zement I) muß in einer frühen Phase in einem verhältnismäßig ionenreichen Milieu zustande gekommen sein, während der folgende, in dem Zement III entstanden ist, unter dem Einfluß von ionenarmen Wassern ablief. Zement II kann nach diesen Überlegungen als eine Übergangsphase betrachtet werden.
Dieses beobachtete Verhalten des Sr^{2+} in den untersuchten Proben zeigt deutlich die mögliche Gefahr, die durch die alleinige Anwendung des Strontiums als Faziesindikator entstehen kann. Denn nach dem üblichen Schema bei dem Gebrauch dieses Elements als Faziesindikator müßte sich Zement III in einem Milieu von höherer Salinität relativ zu den anderen Zementen gebildet haben, welches jedoch durch die Isotopenuntersuchungen zu verwerfen ist.

3.5.4.1 Sr^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse

Die erwartete negative Korrelation zwischen Sr^{2+} und Ca^{2+} kann deutlich beobachtet werden. Die Sr^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse (s. Abb.19) zeigen bei der graphischen Darstellung dasselbe Kurvenbild wie die absoluten Werte des Strontiums. Eine Anwendung der Sr^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse für fazielle Aussagen wird in diesem Stadium der Arbeit wegen der oben aufgeführten Einwände vermieden.

3.5.4.2 Sr^{2+}/K^{+}-Verhältnisse

Während bei den Wirbelauer und Adneter Proben eine schwache negative Korrelation zwischen Sr^{2+} und K^{+} vermutet wird (s. Abb.20) zeigen die Feichtensteiner Proben wegen einer Anreicherung an K^{+} in Zement III

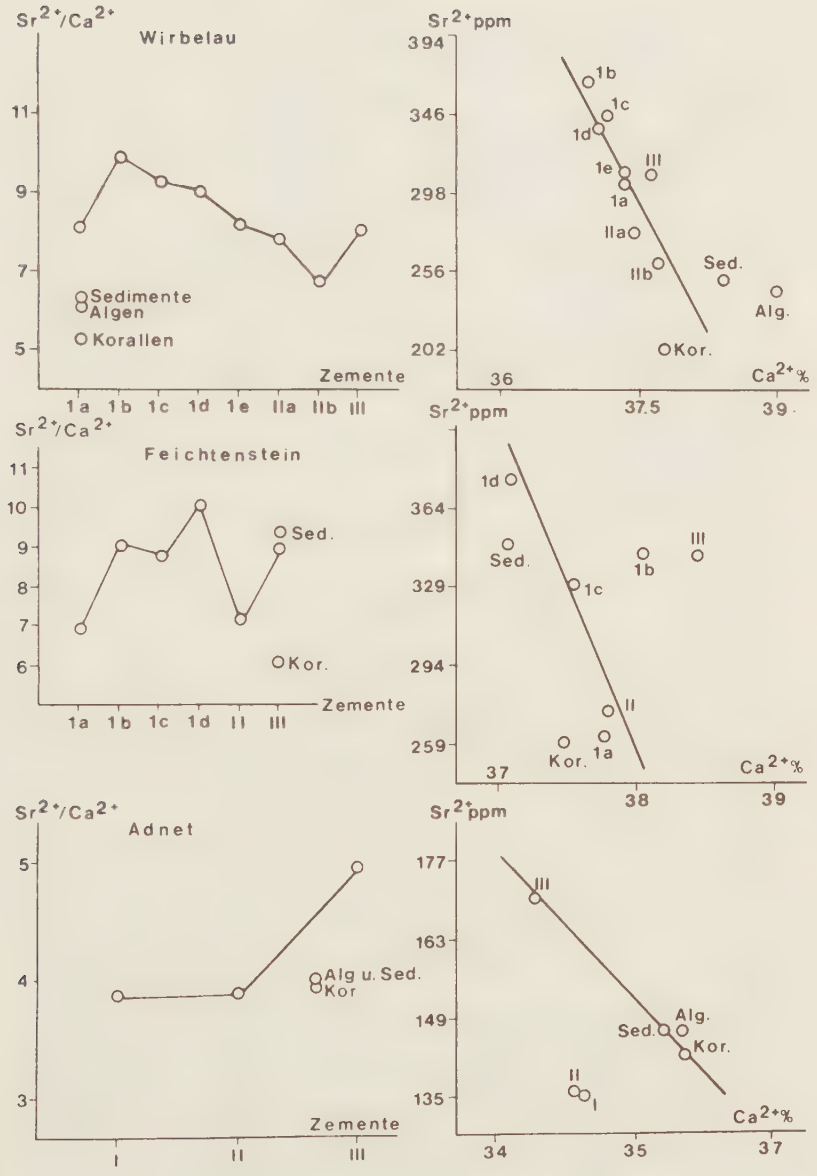


Abb.19 Darstellung der Sr^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse

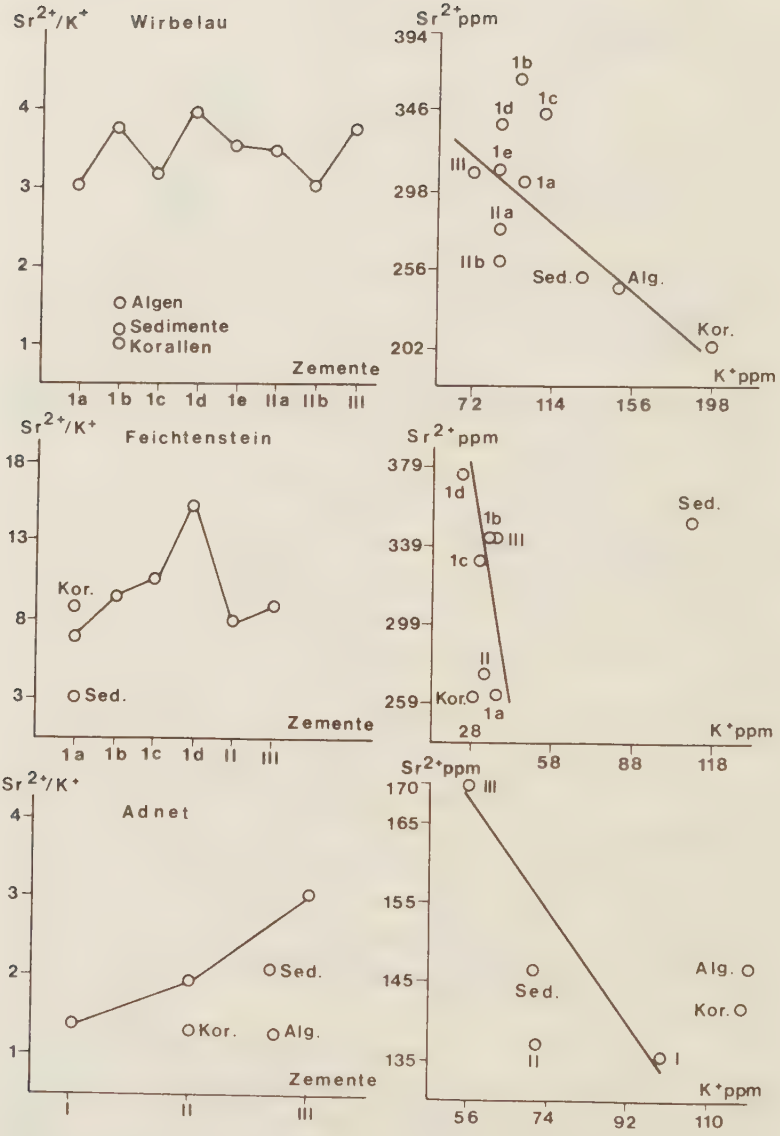


Abb.20 Darstellung der Sr^{2+}/K^{+}-Verhältnisse

nur teilweise diese Korrelation. Die Anreicherung an K^+ in Zement III bei den Feichtensteiner Proben ist nach der petrographischen Untersuchung dieser Proben als Resultat der Einwanderung dieses Elements aus den benachbarten Tonen zu vermuten. Die graphische Darstellung dieser Verhältnisse (Abb.20) weist bei Adneter Proben eine allgemeine Zunahme auf. In den Wirbelauer Proben beobachten wir wieder den schon bei vielen chemischen Verhältnissen dieser Proben auffälligen Rhytmus zwischen Zement 1a und 1e. Daraus wird die Vermutung abgeleitet, daß die Wirbelauer Proben trotz ihres Alters von den ursprünglichen Verhältnissen mehr als die anderen Proben beibehalten haben. Diese Annahme kann durch die gute Erhaltung der Organismenreste in Wirbelau, im Gegensatz zu den zwei anderen Gebieten, unterstützt werden.

3.5.5 Kalium in den untersuchten Proben

(s. Tab.7, S.60)

Die Proben aller untersuchten Gebiete zeigen einen allgemeinen Abfall des K^+-Gehaltes von Zement 1a bis Zement III. Dieser Trend ist in den Adneter Proben durch die pauschale Probennahme als Sprung zwischen Zement I und Zement III deutlicher zu sehen (s.Abb.21). Die Feichtensteiner Proben zeigen eine abweichende Anreicherung an K^+ in Zement II und III. Dies ist jedoch eine spätere diagenetische Erscheinung, die auf die benachbarten tonigen Lagen zurückzuführen ist (s. petrographische Beschreibung S.15).
Diese Überlegungen beinhalten, daß sich die Zemente II und III in späteren Phasen gebildet haben.
In Wirbelau wird der bereits beobachtete Rhythmus (Zunahme/Abnahme) zwischen den Zementen 1a bis 1e wieder festgestellt. Der Kaliumgehalt nimmt jedoch in diesem Gebiet ab Zement II wieder ab.

Tab.7 Mittelwert des Kalium-Gehaltes in ppm

1. WIRBELAU

Art der Probe	K^+ ppm	St.-Abweichung	St.-Abweichung %	Zahl der Proben
Z.1a	99.6	45.4	45.6	16
Z.1b	96.6	44.4	46.0	17
Z.1c	110.2	46.1	41.8	14
Z.1d	86.4	26.1	30.2	16
Z.1e	87.7	31.7	36.1	13
Z.IIa	85.8	37.0	43.1	15
Z.IIb	86.2	28.2	32.7	12
Z.III	72.3	22.8	31.5	18
Korallen	198.0	33.3	16.8	6
Sedimente	123.0	104.1	84.6	3
Algen	150.3	26.7	17.8	3

2. FEICHTENSTEIN

Z.1a	37.1	22.7	61.3	8
Z.1b	35.5	34.0	95.7	8
Z.1c	31.5	26.2	83.3	8
Z.1d	24.3	13.4	55.3	7
Z.II	33.8	12.5	37.2	5
Z.III	39.0	22.5	57.7	8
Sedimente	113.4	99.8	88.0	2
Korallen	28.3	14.2	50.3	3

3. ADNET

Z.Ia	99.3	37.4	37.7	6
Z.II	70.4	51.4	73.0	8
Z.III	56.3	31.8	56.5	6
Korallen	108.2	54.9	50.7	4
Algen	109.8	69.6	63.4	5
Sedimente	70.9	39.3	55.5	10

Eine bemerkenswerte Erscheinung sind wiederum die beobachteten Werte für Zement I in Adnet und Feichtenstein. Diese liegen im Durchscnitt zwischen den Werten von Sedimenten einerseits und den der biogenen Komponenten andererseits. Hieraus folgt die Annahme, daß sich die Zemente, die biogenen Komponenten und die Sedimente im selben Milieu gebildet haben. Dies legt die frühdiagenetische Herkunft des Zements I in den besagten Gebieten nahe.

3.5.5.1. K^+/Ca^{2+}-Verhältnisse

Eine echte Korrelation zwischen Kalium und Calcium wird nicht beobachtet. Die K^+/Ca^{2+}-Verhältnisse sind graphisch in Abb. 22 dargestellt. Hierbei zeigen die Adneter Proben eine allgemeine Abnahme, dieser Verhältnisse von Zement I bis Zement III. Die Wirbelauer Proben zeigen dagegen eine rhythmische Schwankung zwischen Zement Ia und Ie und anschließend eine sich fortsetzende Abnahme bis Zement III. Dieser Ablauf gilt als eine weitere Unterstützung der Vermutung, daß Zement I einerseits und Zement II andererseits sich in zwei verschiedenen Milieus gebildet haben. Die Feichtensteiner Proben weichen von diesem Schema ab. Hier bildet Zement Id eine Grenze zwischen zwei Bereichen, wobei Zement I auf der einen Seite mit einer Abnahme von Ia bis Id steht, während die Zemente II und III sich auf der anderen Seite mit zunehmenden K^+/Ca^{2+}-Verhältnissen bemerkbar machen. Die zunehmenden K^+/Ca^{2+}-Verhältnisse in diesem Gebiet sind, wie schon erwähnt wurde, spätdiagenetischer Herkunft. Es muß jedoch erwähnt werden, daß die K^+/Ca^{2+}-Verhältnisse in Feichtenstein und Adnet ein Bild von verstärktem Einfluß meteorischen Wassers liefern. Die Wirbelauer Proben weisen dagen, was auch durch die Erhaltung ihrer Sedimentkomponenten deutlich wird, ein Bild von verhältnismäßig geschützten Verhältnisseen auf.

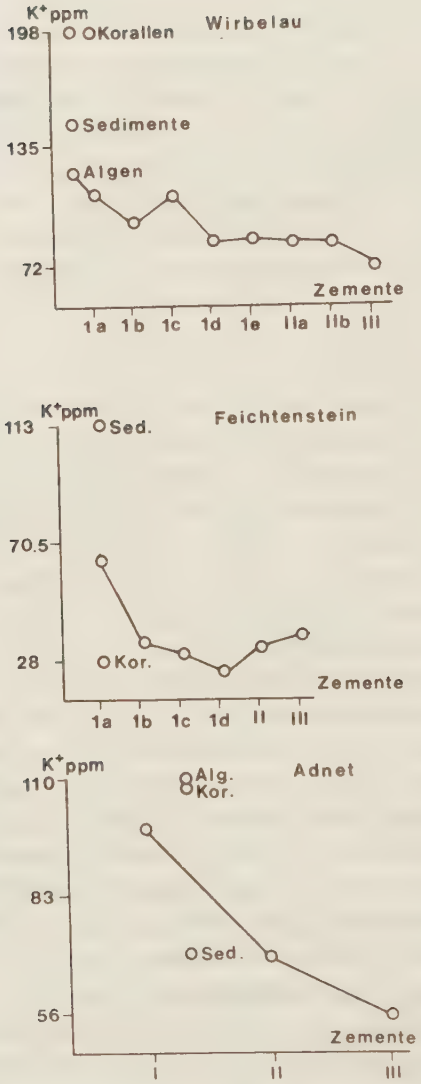


Abb.21 Kalium-Verteilungskurven der untersuchten Proben

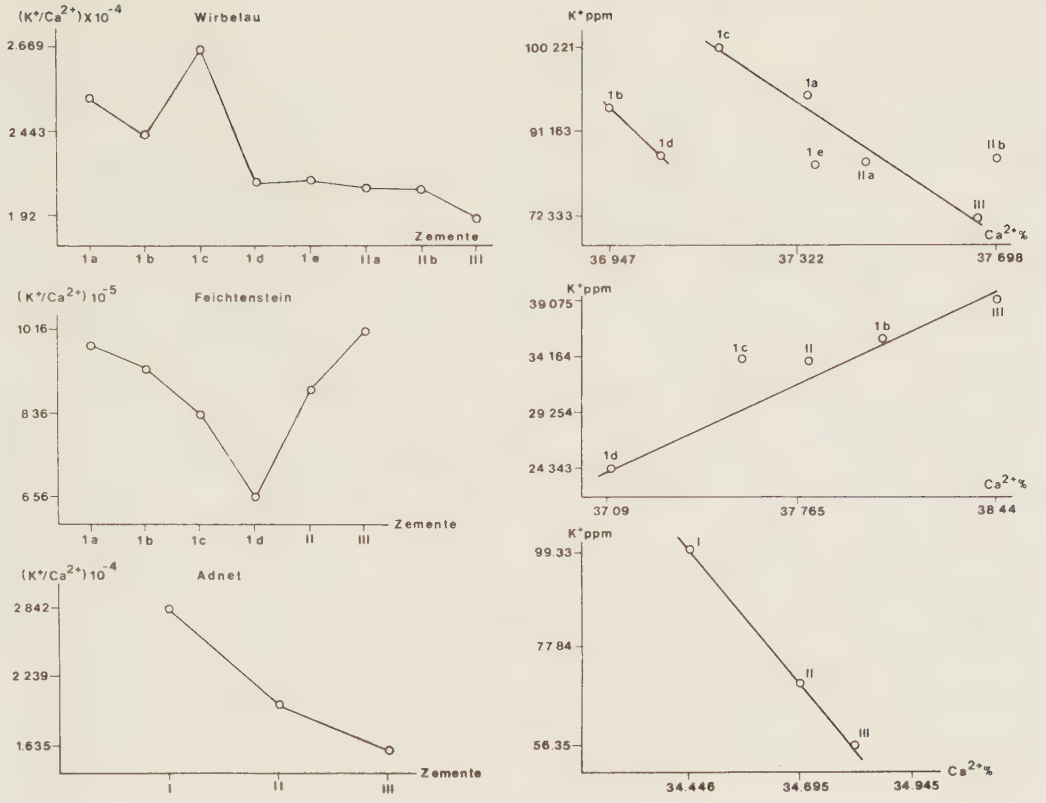


Abb.22 Darstellung der K^+/Ca^{2+}-Verhältnisse

3.5.6 Zusammenfassung

Eine Zusammenfassung der diskutierten geochemischen Verhältnisse der verschiedenen untersuchten Zemente ist in der Abb.23 graphisch dargestellt. Hierbei wird folgendes beobachtet:

1. In Wirbelau und Feichtenstein zeigt der Calciumgehalt eine rhythmische Schwankung, der auch Mg^{2+} und Sr^{2+} folgen, die als Vertreter des Calciums im Karbonatgitter auftreten. Da der Calciumgehalt von den anderen Lösungspartnern abhängig ist, kann die Schwankung der Calciumverteilungskurven als ein Indikator für die Salinitätsschwankungen des Bildungsmilieus betrachtet werden. Daraus folgt, daß sich Zement I (Radiaxial fibröser Calcit) in den beiden Gebieten Wirbelau und Feichtenstein auf ähnliche Weise gebildet haben muß.

In Adnet wird nur eine allgemeine Abnahme des Calciumgehaltes beobachtet. Schwankungen der geochemischen Verhältnisse werden in diesen Proben, wegen der pauschalen Probennahme, verschleiert.

2. Die Magnesiumkurven zeigen ebenfalls einen rhythmischen Verlauf für die ersten Zemente (Zement I) in Wirbelau und Feichtenstein. Auffallend ist die starke negative Korrelation zur Calciumkurve. Adnet dagegen zeigt eine positive Korrelation zwischen Calcium und Magnesium, welche jedoch auf starke diagenetische Einflüsse zurückzuführen ist. Denn hier bemerken wir eine Abnahme beider Ionen, die von einer Zunahme des Strontiumgehaltes begleitet wird. Daraus wird geschlossen, daß es sich bei der Abnahme des Calciumgehaltes um eine Ersetzung des Calciums durch Strontium handelt. Auf diese Weise kann die anomale gemeinsame Abnahme der beiden Ionen Calcium und Magnesium, die eine pseudopositive Korrelation der Verteilungskurven verursacht, erklärt werden.

Abb. 23 Zusammenfassung der Geochemischen Verhältnisse

3. Die Sr^{2+}-Verteilungskurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Mg^{2+}-Kurven in den ersten Zementen. Sie verlaufen ebenfalls in der umgekehrten Richtung der Calciumkurven. Es wird daher eine positive Korrelation zwischen Mg^{2+} und Sr^{2+} vermutet. Bemerkenswert ist jedoch die abrupte Sr^{2+}-Zunahme in Zement III in allen untersuchten Proben der drei Gebiete. Die Anreicherung an Sr^{2+} in diesem Zement ist in jedem Fall diagenetischer Herkunft. Eine Unterstützung dieser Meinung kann durch die Betrachtung der Mg^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse der verschiedenen Zemente erzielt werden. Hierbei bemerkt man, daß die Mg^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse des blockigen Calcits einen minimalen Wert im Verhältnis zu den anderen Zementen zeigen. Unter solchen Bedingungen führt ein Vergleich dieses Zements mit denjenigen, die hohe Mg^{2+}/Ca^{2+}- sowie Sr^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse besitzen, zu der Annahme, daß es sich bei Zement III um calcitische Bedingungen handelt, während die anderen als ursprünglich metastabile Karbonatphasen betrachtet werden können. In diesem Fall wäre es nicht möglich, daß Zement III diesen gegenüber eine ursprünglich höhere Anreicherung an Sr^{2+} haben könnte. Es wird anhand dieses Arguments sowie anhand anderer Beobachtungen (s. S.49) die Schlußfolgerung gezogen, daß Zement III als ein Sammelbecken für das herausgelöste Strontium bei der Inversion metastabiler Karbonatphasen betrachtet werden kann.

4. Natrium und Kalium weisen wieder dieselbe rhythmische Schwankung in den ersten Zementen auf. Ihre Kurven zeigen eine leichte negative Korrelation zu den Strontiumkurven. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß mindestens ein geringer Teil dieser Ionen in den Karbonaten als Gitterfehler auftritt. Nur auf diese Weise kann eine Vertretung des Sr^{2+} im Gitter durch Na^{+} und K^{+} erklärt werden. Denn eine solche Vertretung scheint anhand der Ionenradienverhältnisse sehr schwierig zu rechtfertigen (Na^{+} = 0.95 A, K^{+} = 1,33 A, Sr^{2+} = 1,12 A).

In Feichtenstein zeigt Zement III eine sekundäre Anreicherung an K^+, die durch die benachbarten Tone zustande gekommen ist. Obwohl die Isotopenverhältnisse im nächsten Kapitel diskutiert werden, wird hier auf die positive Korrelation der Sauerstoffisotopen ($\delta O^{18}/O^{16}$) mit den beiden Ionen Na^+ und K^+ hingewiesen (s. Abb.23).

4.0 Untersuchung der stabilen Isotopen des Sauerstoffs und Kohlenstoffs.

4.1 Einleitung

Seitdem feststeht, daß der Isotopengehalt eines Karbonates, das aus wässeriger Lösung gefällt wurde, von der Temperatur sowie den Isotopenverhältnissen der Lösung abhängt, wurden diese beiden Isotope in zunehmendem Maße untersucht. (MCREA, 1950). Man versuchte, diese Methodik auch bei der Aufklärung diagenetischer Vorgänge anzuwenden. Bis vor kurzem wurden allerdings nur Studien über Pleistozän bis zu rezenten Gesteinen gemacht. Die Untersuchung älterer Gesteine begann erst in den letzten 5-6 Jahren einen größeren Umfang anzunehmen (GÖKDAĞ, 1974; HUDSON, 1975).
Die große Mehrheit der Autoren geht bei der Auswertung solcher Untersuchungen von den seit MCREA erarbeiteten Richtlinien aus, nach denen der Isotopengehalt eines Karbonates von folgenden Parametern abhängt:
a) Mineralogie des Karbonates
Bei der Bildung verschiedener Karbonatmineralien unterscheiden sich die Gehalte an Sauerstoffisotopen je nachdem, ob sich Aragonit oder Calcit bildet. Dabei soll der Isotopengehalt des Aragonit bei 25°C etwa 0,6‰ höher als der des Calcitgehaltes sein. Für Magnesiocalcit soll die Anreicherung 0.06‰ für jedes $MgCO_3$-Molekül betragen (SHARMA & CLAYTON, 1965, TARUTANI et al. 1969). Für das Kohlenstoffisotop wurde die Anreicherung in Aragonit gegenüber Calcit mit 1,8‰ angegeben (ROBINSON & CLAYTON, 1969).
b) Salinität des Bildungsmilieus
Der schwere Isotopengehalt eines Gewässers zeigt eine direkte Beziehung zur Salinität (VOGEL, 1959). Diese Überlegung bildet die Grundlage für fazielle Aussagen, wobei allerdings anderen Faktoren oft ungenügende Beachtung geschenkt wird, speziell bei der Auswertung

der Kohlenstoffisotopenwerte.

c) Temperatur

Die Beziehung des Gehalts an O^{18} zur Temperatur beruht auf der empirischen Feststellung, daß bei konstant bleibender Salinität der Gehalt an dem schweren Isotop des Sauerstoffs (O^{18}) mit steigender Temperatur abnimmt. Dies gilt in einem untergeordneten Maße auch für C^{13}. Daraus folgt die Annahme, daß anhand von Isotopenanalysen die Paläotemperaturen bestimmt werden können. Dabei ermittelten EPSTEIN & MAYEDA, 1953 für diesen Zweck folgende Formel:

$$tc = 16,5 - 4,3\ (\delta O^{18}) + 0,14\ (\delta O^{18})^2$$

Die Anwendung dieser Gleichung beinhaltet jedoch, daß der Meerwasserisotopengehalt gleich geblieben ist. Sie ergibt in vielen Fällen unrealistische Temperaturen.

Zu den oben angegebenen Faktoren, von denen der Isotopengehalt abhängig ist, wird zusätzlich folgender Parameter in der Literatur erwähnt:

d. Stoffwechselprodukte und andere organische Stoffe

Besonders bei der Auswertung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse müssen organische Stoffe in dem Gestein berücksichtigt werden. Denn organische Stoffe enthalten in der Regel einen hohen Gehalt an C^{12} im Vergleich zu C^{13} (HATHWAY & DEGENS, 1969).

4.2 Methodik der Untersuchung

Von den feingepulverten Proben wurden je 40 - 50 mg entnommen und mit 100%iger Orthophosphorsäure umgesetzt. Die Messung erfolgte danach mit dem Zykloidenmassenspektrometer am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Marburg. Die Meßgenauigkeit beträgt 0.058‰ für δO^{18} und 0,12‰ für δC^{13}. Als Standard dienten Dolomitproben, die vorher auf ihren Gehalt nach PDB-Standard untersucht worden waren.

Diese Dolomitproben wurden mir von Herrn Dr. H. GÖKDAĞ aus dem Sedimentlabor der Firma SHELL freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

4.3 Isotopengehalt der untersuchten Proben

Aus den ermittelten Werten der Untersuchungen wurden Mittelwerte (s. Tab.8-9) für δO^{18} und für δC^{13} gebildet und in Abb.24 graphisch dargestellt. Dabei werden die Zemente nach ihrer Reihenfolge auf der x-Achse in gleichen Abständen eingetragen. Die y-Achse zeigt die Isotopenwerte in einer umgekehrten Ordnung, wobei die hohen Werte unten liegen, während die niedrigen am oberen Rand der Achse stehen. Diese Darstellung drückt in einem physikalischen Sinn die gebrauchte Beschreibung der Isotopenzusammensetzung als leicht oder schwer aus. Die schweren Werte sollen sich demnach auf dem unteren Teil befinden, während sich die leichten in den oberen Teilen konzentrieren.

4.3.1 Die δO^{18}-Verhältnisse

Eine Betrachtung der Kurven zeigt deutlich, daß der O^{18}-Gehalt (in den drei Gebieten) im allgemeinen von Zement I bis Zement III abnimmt. Dieser allgemeine Trend ist in Adnet wegen der geringen Probenzahl deutlicher zu sehen. Die δO^{18}-Verteilungen in Wirbelau und Feichtenstein zeigen wieder die beobachtete Schwingung von 1a bis 1e bzw. in Feichtenstein (s. Abb.24), wobei die Kurven einen fast sinusartigen Verlauf haben. Diese Beobachtung bei der Sauerstoffisotopenverteilung, die bereits bei der Verteilung von Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Na^{+} und K^{+} beobachtet wurde, deutet auf eine Schwingung bestimmter Verhältnisse in dem Bildungsmilieu hin. Diese können nach den oben angeführten Überlegungen (s.68) die Salinität, die Mineralogie oder die Temperatur sein. Da die Mineralogie zum Teil ein Resultat der beiden anderen Parameter ist, bleiben wir bei der

Temperatur und der Salinität. Eine Begründung für die Schwankung der Temperatur in dieser Art und Weise ist jedoch schwer zu rechtfertigen. Daher wird hier Bezug auf die Salinität genommen. Eine solche Art von Salinitätsschwingung könnte in einem halbgeschlossenen System, das in Berührung mit einem Ionenreservoir gedacht wird, entstehen, wobei am Ende jeder Ausfällungsphase ein Konzentrationsgefälle resultiert. Die Ionenzufuhr aus dem Ionenreservoir stellt in diesem Falle das Gleichgewicht wieder her und dadurch erhöht sich die Salinität. Dieser Rhythmus kann sich dauernd wiederholen, solange das System in Berührung mit dem Ionenreservoir steht. Die Tatsache aber, daß sich der Rhythmus nur in Zement I der beiden Gebiete zeigt, führt zu der Schlußfolgerung, daß nach der Ausfällung dieses Zements die Ionenzufuhr ausbleibt. Dies bemerkt man durch die sich fortsetzende Abnahme des O^{18}-Gehaltes.

Hieraus folgt die Annahme, daß bei der Bildung von Zement II und III das System aus dem umflossenen Ionenreservoir entfernt wurde. Da es sich hier um marine Karbonate handelt, für die das Ionenreservoir mit dem Meereswasser identisch ist, folgt, daß sich Zement I in vollem Austausch mit dem Meereswasser bildete, während Zement II und III sich nach einer Unterbrechung dieses Austausches gebildet haben müssen.

4.3.2 Die δC^{13}-Verhältnisse

Die Verteilungskurven für δC^{13} werden ebenfalls in der Abb.24 dargestellt. Auffällig ist, daß der Verlauf der δC^{13}-Kurven überall dort abwärts gerichtet ist, wo die δO^{18}-Kurven einen höheren Wert zeigten und umgekehrt. Diese Feststellung bekräftigt die früher in dieser Arbeit erwähnte These des halbgeschlossenen Systems bei Zement I und des relativ geschlossenen Systems bei den Zementen II und III.

Tab.8 Mittelwerte des $\delta O^{18}/O^{16}$ in promill (P.D.B)

1. WIRBELAU

Art der Probe	$\delta O^{18}/O^{16}$	St.-Abweichung	St.-Abweichung %	Zahl der Proben
Z.1a	-1.723	0.2215	-12.85	16
Z.1b	-1.741	0.0851	- 4.89	17
Z.1c	-1.711	0.1219	- 7.12	14
Z.1d	-1.759	0.0831	- 4.72	16
Z.1e	-1.745	0.1228	- 7.04	13
Z.IIa	-1.875	0.1673	- 8.92	15
Z.IIb	-1.935	0.3079	-15.91	12
Z.III	-2.092	0.1164	- 5.57	18
Korallen	-1.870	0.0629	- 3.37	6
Sedimente	-1.863	0.0635	- 3.41	3
Algen	-1.957	0.0814	- 4.16	3

2. FEICHTENSTEIN

Z.1a	-0.071	0.4947	--	8
Z.1b	-1.100	0.2774	-25.22	8
Z.1c	-1.435	0.3048	-21.24	8
Z.1d	-0.906	0.3580	-39.52	7
Z.II	-1.204	0.1205	-10.01	5
Z.III	-2.470	0.2382	- 9.64	8
Sedimente	-0.870	0.0141	- 1.63	2
Korallen	-0.423	0.0577	-13.64	3

3. ADNET

Z.I	-0.365	0.2478	-67.88	6
Z.II	-1.276	0.1056	- 8.27	8
Z.III	-2.927	0.0333	- 1.14	6
Korallen	-0.705	0.2098	-27.43	4
Algen	-0.968	0.1076	-11.11	5
Sedimente	-0.877	0.3324	-37.91	10

Tab.9 Mittelwerte des $\delta C^{13}/C^{12}$ in promill (P.D.B.)

1. WIRBELAU

Art der Probe	$\delta C^{13}/C^{12}$	St.-Abweichung	St.-Abweichung %	Zahl der Proben
Z.1a	1.426	0.1629	11.42	16
Z.1b	1.526	0.6288	40.68	17
Z.1c	1.382	0.0655	4.74	14
Z.1d	1.406	0.0780	5.55	16
Z.1e	1.430	0.0788	5.51	13
Z.IIa	1.631	0.1662	10.19	15
Z.IIb	1.673	0.1338	8.00	12
Z.III	1.691	0.2606	15.41	18
Korallen	1.558	0.1896	12.16	6
Algen	2.100	0.5992	28.54	3
Sedimente	1.907	0.6004	31.49	3

2. FEICHTENSTEIN

Z.1a	2.389	0.0704	2.95	8
Z.1b	2.478	0.2705	10.92	8
Z.1c	2.426	0.1029	4.24	8
Z.1d	2.469	0.0859	3.48	7
Z.II	2.740	0.2963	10.81	5
Z.III	2.784	0.0929	3.34	8
Sedimente	2.825	0.1061	3.75	2
Korallen	2.457	0.1801	7.33	3

3. ADNET

Z.I	2.447	0.0931	3.80	6
Z.II	2.583	0.058	3.32	8
Z.III	2.582	0.0768	3.03	6
Korallen	2.605	0.0624	2.40	4
Algen	2.586	0.0577	2.23	5
Sedimente	2.475	0.0510	2.06	10

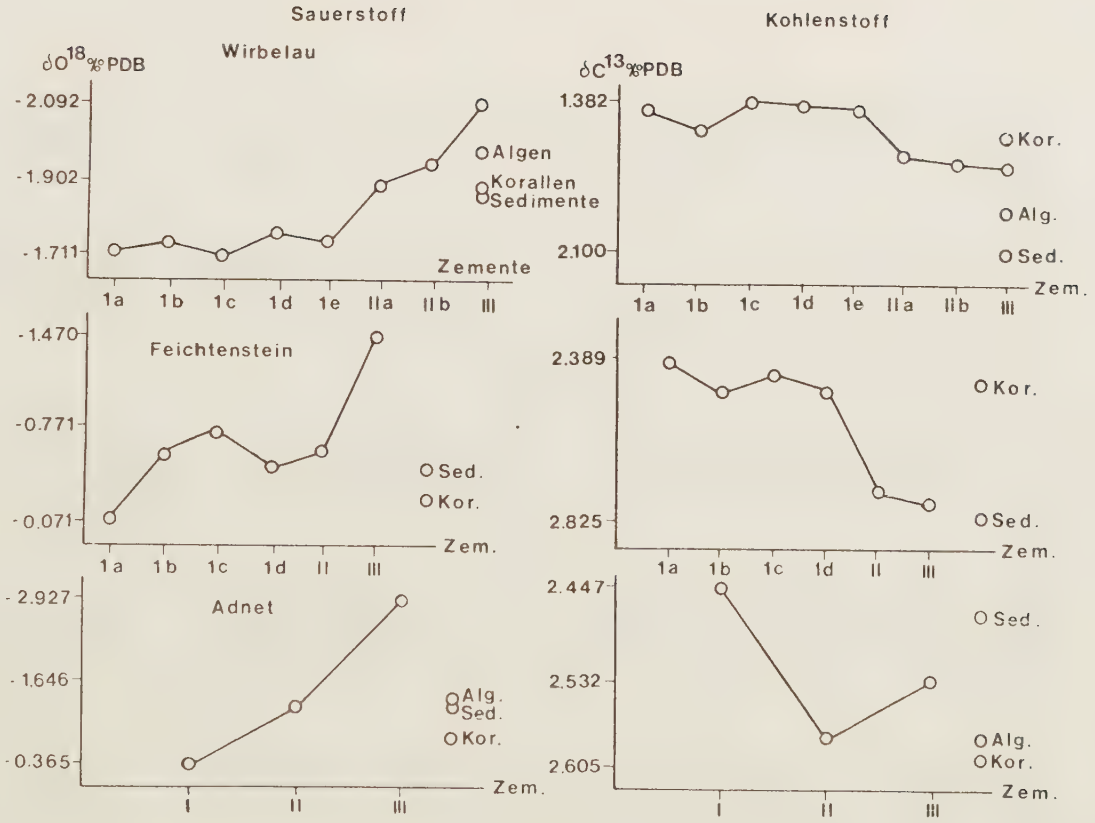


Abb. 24 Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopen-
der untersuchten Proben

Im folgenden wird nun die Gegenläufigkeit der Kurven erklärt. Nach den oben angeführten Beziehungen des Isotopengehaltszum Bildungsmilieu (s. TAN & HUDSON, 1974) folgt die Annahme, daß der O^{18}-Gehalt mit der Salinität zunimmt. Dies soll auch für C^{13} gelten. Eine solche direkte Beziehung zur Salinität kann in den untersuchten Gebieten nur anhand der δO^{18}-Verteilungskurven vermutet werden. Die δC^{13}-Kurven haben hinsichtlich dieser Fragestellung einen Verlauf in umgekehrter Richtung. Dies läßt vermuten, daß die Schwankung in den Kurven der Kohlenstoffisotopen auf eine unterschiedliche Verteilung des organischen Materials, das eine Anreicherung an C^{12} (gegenüber C^{13}) enthält, beruht. Die Unterschiedlichkeit der Mengen von organischen Stoffen und ihre Auswirkung auf die Verteilung der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopen kann anhand folgender Überlegungen erklärt werden. Bei der Bildung von Zement I im Meereswasser sind Mikroorganismen zusammen mit dem im System eingeschlossenen Meereswasser vorhanden. Diese benötigen bestimmte pH-Werte und Salinitätsbedingungen, um ihre Lebensfunktionen (hier Stoffwechsel) aufrechtzuerhalten. Da sich solche Bedingungen mit der zunehmenden Ausfällung des Zements und der dadurch abnehmenden Salinität dauernd verändern, folgt eine Verminderung der biologischen Aktivitäten dieser Organismen. Aus diesem Grund entsteht eine Anreicherung an C^{13} gegenüber C^{12} als Resultat der Verminderung von Stoffwechselprodukten. Diese Entwicklung ist gleichzeitig mit einer Erschöpfung des O^{18}-Gehaltes (aufgrund der abnehmenden Salinität) verbunden. Eine Regenerierung der biologischen Aktivitäten findet wieder bei erneuter Zufuhr von im Meereswasser enthaltenen Ionen statt, und dadurch eine Anreicherung an C^{12}, d.h. niedriger δC^{13}-Werte und gleichzeitig erhöhter δO^{18}-Werte durch die erhöhte Salinität. Bei den späteren Phasen, in denen sich die Zemente II

und III in einem nunmehr relativ geschlossenen System bilden, weist eine laufende Anreicherung an C^{13} auf das endgültige Ausbleiben der biologischen Aktivitäten hin. Gleichzeitig setzt sich die Abnahme des O^{18}-Gehaltes mit sinkender Salinität fort.

4.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus der Isotopenanalyse deuten für die drei untersuchten Gebiete in Übereinstimmung mit dem geologischen Befund auf ein marines Bildungsmilieu hin. Diese Annahme geht davon aus, daß der durchschnittliche Wert von δO^{18} mariner Karbonate bis zu -5.2‰ (KEITH & WEBER, 1964) beträgt, während der für Kohlenstoff Werte zwischen O und +4‰ annimmt. Ein weiterer Hinweis für die marine Herkunft ist die Lage der δC^{13}-Werte für die analysierten Zemente zwischen den δC^{13}-Werten für Sedimente und biogene Komponenten (Vergl. Abb.24). Die Neigung der δO^{18}-Werte zu negativen Beträgen und ihr Variationsbereich (-0.365 bis -2.927 für Feichtenstein) deuten auf einen diagenetischen Austausch mit O^{18}-armen Wässern hin. Die δC^{13}-Werte zeigen dagegen positive Werte, die beinahe den Werten für rezente Karbonate entsprechen. (KEITH & WEBER, 1964). Ihr Variationsbereich ist im Vergleich mit δO^{18} sehr begrenzt. Dies beinhaltet, daß der diagenetische Einfluß von ionenarmen Wässern die δO^{18}-Verhältnisse beeinflußt, während die δC^{13}-Verhältnisse dabei unverändert bleiben. Eine Erklärung dafür liefert die Arbeit von HUDSON (1975), in der er eine Inversion der metastabilen Karbonate unter Ausschluß von atmosphärischem CO_2 vorschlägt. Ein solcher Vorgang ist nach demselben Autor nur bei Tiefeinbettung (Deep Burial) möglich. Die diagenetische Umwandlung der Karbonate folgt demnach durch Drucklösung. Diese Erklärung scheint meiner Meinung nach bei den untersuchten Proben zutreffend zu sein.

4.5 Zusammenfassung

1. Die Isotopenuntersuchungen deuten auf eine rhythmische schwankende Salinität innerhalb des Hohlraumes bei der Zementbildung hin.
2. Die Isotopenwerte erlauben die Annahme, daß sich die untersuchten Zemente aus Meereswasser gebildet haben, wobei sich Zement I unter submarinen Verhältnissen bildete, während die Zemente II und III in einem relativ geschlossenen System, wahrscheinlich nach der Tiefeinbettung des Riffes ausgefällt worden sind.
3. Die negative Korrelation der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopen beruht auf der durch die Salinitätsbedingungen periodischen Schwankung der Lebensbedingungen für Mikroorganismen, die in den Hohlraum eingeschlossen waren, indem sie bei erhöhter Salinität mehr Stoffwechselprodukte und dabei höhere C^{12}-Mengen herstellen. Dies führt bei der Senkung der Salinität zur Abnahme des δO^{18} und zur Zunahme des δC^{13}.
4. Die trotz des Einflusses von ionenarmen Wässern bei der Diagenese noch immer positiven δC^{13}-Werte deuten auf eine diagenetische Umwandlung der Zemente unter Ausschluß des atmosphärischen CO_2 hin.
Dies liefert die Basis für die Annahme, daß die diagenetische Umwandlung unter Tiefeinbettungsbedingungen (Deep Burial Conditions) stattfand.

5.0 Statistische Analyse der erzielten Ergebnisse

5.1 Einleitung

Die geochemischen Parameter unter denen die geologischen Prozesse ablaufen sind präzise in den Gesteinen dokumentiert, die daraus hervorgegangen sind. Die Entzifferung dieser Dokumentation ist trotz dieser einfachen Betrachtung ein sehr komplizierter Vorgang, der je nach Ziel und Art der Untersuchung modifiziert werden muß. Man kann feststellen, daß sich die meisten Autoren des einfachen Vergleichens und der Korrelationsmethoden zur Lösung dieser Problematik bedient haben. Daraus entstehen viele Widersprüche und kontroverse Angaben über die Deutung der verschiedenen Parameter. Es gibt dafür in der Karbonatgeochemie zahlreiche Beispiele wie etwa die Frage, ob die Werte des $\delta O^{18}/O^{16}$ als Salinitäts- oder Temperaturindikatoren anzusehen sind, ob der Strontiumgehalt mit der Temperatur zu- oder abnimmt und viele andere. Eine solche Philosophie der Auswertung begibt sich in die große Gefahr der Abstrahierung von Einzelelementen aus ihrem Zusammenhang, welches in der Tat wider das Wesen des naturwissenschaftlichen Denkens ist. So wird im Fall der **stabilen Isotope von Sauerstoff** und von Kohlenstoff davon ausgegangen, daß beide Isotope in rezenten Kalken mit der Temperatur sowie mit der Salinität in verschiedenem Maße zunehmen. Jedoch wird bei der Auswertung in vielen Fällen widersprüchliches Verhalten beobachtet, das wiederum zu vagen Spekulationen, wie etwa der Verschiebung der Isotopenverhältnisse während der Erdgeschichte oder der Änderung des Meereswasserchemismus führt.

Es ist nicht die Aufgabe dieser Arbeit, solche Spekulationen zu diskutieren. Denn eine Änderung der Erdatmosphäre oder des Meerwasserchemismus ist sehr wahrscheinlich, ja sogar in vielen Fällen bewiesen.

Jedoch die Gesetzmäßigkeit oder das Naturgesetz mit dessen Gültigkeit sich geochemische Gemeinschaften verschiedener Elemente bilden, ist konstant geblieben. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, eine andere Betrachtungsweise der geochemischen Parameter zu versuchen.
Den oben angeführten Beispielen folgend, fragt man sich, ob der Sauerstoffisotopengehalt als Salinitäts- oder Temperaturindikator betrachtet werden kann, und woraus die Kontroversen im Falle des Strontiumbeispiels bestehen.
Die Antwort auf diese Fragen liegt in dem Grundsatz, daß Eigenschaften oder Bedingungen eines Bildungs- oder diagenetischen Vorgangs durch einzelne Parameter nur unvollkommen bestimmt werden können sondern besser durch Gruppierungen von verschiedenen Attributen.
Anderenfalls können die absoluten Werte eines Attributs verschiedene Angaben liefern wie im Falle der Sauerstoff- oder Kohlenstoffisotopenwerte sowie der Strontiumwerte ohne Berücksichtigung der Gruppierungen mit anderen Ionen oder organischen Stoffen. Aus der auf S.85 dieser Arbeit beschriebenen und durchgeführten Auswertung einer R-Analyse sieht man, daß sowohl die Sauerstoff- sowie die Kohlenstoffisotopen bei den Faktoren für die Temperatur, Mineralogie, sowie der Salinität stehen. Sie stehen aber dort nicht mit ihren absoluten Werten, sondern als Beiträge zu einem mathematisch errechneten Wert, der je nachdem über eine verschiedene Gruppierung von Parametern bestimmt werden kann. Das Gleiche kann auch für das Strontium festgestellt werden. Zur Errechnung dieses Wertes ist nur die Faktorenanalyse bzw. die R-Analyse geeignet. Eine einfachere Methode zur Bestimmung der Faktorenwerte aus den absoluten Werten, ohne die gesamte R-Analyse durchzuführen, ist leider nicht möglich. Im folgenden wird das Prinzip der Faktorenanlyse, ohne auf die damit verbundenen mathematischen Einzelheiten einzugehen, beschrieben.

5.2 Die Faktorenanalyse als statistische Methode

Die Faktorenanalyse ist eine methematische Methode, deren Hauptziel die Suche nach einer Struktur oder natürlichen Gruppierungen in einer hochmultivarianten Reihe von Messungen ist. Sie wurde zum ersten Mal von PEARSON (1901) als statistische Methode entwickelt. Das Ziel Pearsons war es, mit Hilfe dieser Analyse Gesetzmäßigkeiten im menschlichen Verhalten zu entdecken. Von den Geowissenschaftlern wurde sie übernommen, nachdem die Paläontologen durch ihre Zusammenarbeit mit den Biologen diese übernommen hätten. Durch die rasche Entwicklung der großen Rechner in den letzten Jahrzehnten fand sie eine vielfältige Anwendung in allen Gebieten der Erdwissenschaften. Für eine Besprechung dieses Themas siehe (JÖRESKOG, K.G. et al. 1976).

Die Anwendung des Wortes "Faktor" kann falsche Assoziationen hervorrufen. Hier wird mit "Faktor" der strikte mathematische Sinn des Wortes gemeint, nämlich eine Zahl oder eine Gruppe von Zahlen, die durch Multiplikation ein bestimmtes Produkt ergibt. Die allgemein mit dem Wort Faktor verbundene Assoziation mit Kausalität ist damit nicht gemeint. Eine präzise Definition der Faktoren wurde von ÜBERLA (1971) wie folgt gegeben:
"Die einzelnen beobachteten Werte in einer Reihe von Messungen sind lineare Kombinationen hypothetischer, nicht beobachteter oder beobachtbarer Variablen, die man als Faktoren bezeichnet."
Um diese Methode hier darzustellen, ohne auf die grundlegenden mathematischen Prinzipien einzugehen, soll von folgendem Beispiel ausgegangen werden:
Die Attribute einer bestimmten Gesteinsart, die mit Hilfe einer chemischen, mineralogischen oder paläontologischen Analyse bestimmt werden können, werden in

einer Tabelle wie folgt dargestellt:

Proben	Attribute					
Probe-Nr.	x	y	z	m	n	l
1	x_1	y_1	z_1	m_1	n_1	l_1
2	x_2	y_2	z_2	m_2	n_2	l_2
3	x_3	y_3	z_3	m_3	n_3	l_3
4	x_4	y_4	z_4	m_4	n_4	l_4

Tab.10 Beispiel einer Daten-Matrix

Eine solche Tabelle, die die gemessenen Werte zeigt, nennt man ein Datenmatrix (Y). Wenn die Zahl der Attribute groß ist, wird die graphische Darstellung der Zusammenhänge sehr aufwendig, denn die Zahl der Abbildungen, die man hier benötigt, kann je nach Zahl der Attribute sehr hohe Werte erreichen. Ein weiteres Problem ist auch, eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Proben zu erreichen. Mit Hilfe der Faktorenanalyse erreicht man das doppelte Ziel, die Attribute sowie die Proben miteinander zu vergleichen. Im ersten Fall, wo die Beziehungen zwischen den Attributen zu erforschen sind, spricht man von einer R-Analyse. Im zweiten Fall, wo die Proben untereinander zu vergleichen sind, sprechen wir von einer Q-Analyse.

5.2.1 Die R-Analyse

1. Die R-Analyse beginnt mit der Beobachtung verschiedener Variablen in einer Reihe von Proben.
2. Die verschiedenen Korrelationskoeffizienten zwischen je zwei Variablen werden bestimmt; daraus bestimmt sich die sogenannte Korrelationsmatrix (Tab.11).

Die Korrelationsmatrix ist eine quadratische und symmetrische Matrix, deren Zeilenzahl gleich der Anzahl der Variablen ist und deren Diagonalelemente gleich 1 sind.

4. Nach Erhalt der Korrelationsmatrix strebt die Faktorenanalyse eine Verminderung des Datenmaterials auf Zahlen an, die jederzeit die Korrelationsmatrix wieder reproduzieren können. Als grundlegendes Prinzip dafür dient die Tatsache, daß jede Matrix unabhängig davon, wie groß sie ist, durch eine Multiplikation von zwei kleineren Matrizenvektoren reproduziert werden kann.

Beispiel:

In einer Reihe von Messungen wurden die Korrelationskoeffizienten zwischen den verschiedenen Variablen wie folgt (Tab.11) aufgeführt:

	Var.1	Var.2	Var.3	Var.4
Var.1	1.00	0.720	0.450	0.045
Var.2	0.720	1.00	0.400	0.040
Var.3	0.450	0.400	1.00	0.025
Var.4	0.045	0.040	0.025	1.00

Tab.11 Beispiel einer Korrelationsmatrix

Tabelle 11 zeigt die sogenannte Korrelationsmatrix (vergl. 2 oben). Man kann diese Matrix wieder bis auf die Diagonale reproduzieren durch die Multiplikation eines Spaltenvektors mit seiner Transponierten.

Beispiel:

$$\begin{pmatrix} 0.90 \\ 0.80 \\ 0.50 \\ 0.05 \end{pmatrix} \quad (0.90;\ 0.80;\ 0.5;\ 0.05) = \begin{matrix} 0.810 & 0.720 & 0.450 & 0.045 \\ 0.720 & 0.640 & 0.400 & 0.040 \\ 0.450 & 0.400 & 0.400 & 0.025 \\ 0.045 & 0.040 & 0.025 & 0.003 \end{matrix}$$

Die Elemente des oben angegebenen Vektors werden Faktorenladungen genannt. Betrachten wir die in dem Beispiel

aufgeführte Matrix, so finden wir, daß sie der Korrelationsmatrix bis auf die diagonalen Elemente total ähnlich ist. Will man die totale Ähnlichkeit erreichen, kann man diese durch 1 ersetzen. Die Werte in der Diagonale dieser Matrix haben aber eine wichtige Anwendung in der Faktorenanalyse. Sie werden als Kommunalitäten bezeichnet. Aus den Kommunalitäten errechnet man die Varianzanteile der einzelnen Faktoren und dadurch die Zahl der für die Gesamtvarianz verantwortlichen Faktoren. Für eine Besprechung dieses Themas siehe ÜBERLA (1971).

5. Nach Erhalt der Faktorenladungen werden die Variablen unter den Faktoren geteilt, wobei eine Variable zu einem Faktor gehört, bei dem sie ihre höchste Ladung hat. Dadurch vermindert man die Zahl der darzustellenden Dimensionen auf ein Minimum.

Die Matrix Z

Um die Kovarianz in der Datenmatrix näher zu erfassen und um die Wirkung der verschiedenen Einheiten der Meßdaten zu vermeiden, normiert man die Werte der Datenmatrix (Y) durch Standardisierung. Dies erreicht man, indem man den Mittelwert jedes Attributs abzieht und durch die Standardabweichung dividiert. Die standardisierten Werte sind als Z-Werte bekannt. Von diesen Werten läßt sich die Korrelationsmatrix ableiten. Die mathematische Ableitung ist von JÖRSKOG et al. (1975) detailliert dargestellt worden.

Ablaufschema zur praktischen Druchführung einer R-Analyse

In der praktischen Durchführung benötigt man ein bestimmtes Ablaufschema. Es wird von ÜBERLA (1971) wie folgt dargestellt.

a. Datenmatrix (Y)
b. Z-Matrix, die, wie bereits erwähnt, aus der Datenmatrix Y errechnet wird.

c. R-Matrix (Korrelationsmatrix), die aus der Z-Matrix errechnet wird. In der R-Matrix setzt man bestimmte Werte in die Diagonale; diese sind die Kommunalitäten; daraus erhält man eine reduzierte Korrelationsmatrix.
d. Aus der reduzierten Korrelationsmatrix erhält man die Faktorenladungen.
e. Um die orthogonalen Faktoren in n-Dimensionen zu vermeiden, gebraucht man eine sogenannte Rotation. Daraus entsteht eine neue Matrix V (Varianz-Matrix).
f. Den letzten Schritt stellt die Schätzung von Faktorenwerten für jede Probe dar.

Die geologische Interpretation einer R-Analyse ist von Fall zu Fall und je nach der Art der Studie und der Ziele unterschiedlich. Ein Beispiel der Anwendung in der Geochemie wird durch diese Arbeit und andere Arbeiten (JÖRSKOG, 1975 führt diese in einem Literaturverzeichnis auf) dargestellt.

5.2.2 Die Q-Analyse

Wenn es die Aufgabe der Faktorenanalyse ist, die Beziehungen zwischen den einzelnen Proben zu erforschen, dann sprechen wir von einer Q-Analyse. Ein Beispiel dafür ist das in dieser Studie angestrebte Ziel, die Beziehungen zwischen den verschiedenen Generationen eines Zementes herzustellen. Die Aufgabe besteht darin, die Gruppen von Proben, die anhand ihrer chemischen Zusammensetzung ähnlich sind, zu suchen und daraus die mögliche Gesetzmäßigkeit der Zementbildung zu erfassen. Der Unterschied zwischen der R-Analyse und der Q-Analyse wird in den folgenden Tabellen schematisch dargestellt.

	Faktoren			
Variablen	1	2	3	...
1				
2				
3				
.				
.				
.				

Tab.12 Faktoren-Matrix für eine R-Analyse

	Faktoren			
Probe	1	2	3	...
1				
2				
3				
.				
.				
.				

Tab.13 Faktoren-Matrix für eine Q-Analyse

Aus der Tab.13 folgt, daß man bei einer X-Analyse je nachdem, bei welchem Faktor eine Probe ihren höchsten Wert erzielt, die Proben teilt. Eine Gruppierung der Proben auf solcher Basis ermöglicht einerseits die Klassifizierung der Proben und andererseits die Interpretation je nach Art des Faktors.

5.3 R-Analyse der erzielten Ergebnisse

Die Proben aus den drei untersuchten Gebieten wurden getrennt in der Faktorenanalyse behandelt. Dieses Verfahren hat folgende Vorteile.

1. Die errechneten Faktoren werden in jedem Fall getrennt bestimmt und dabei die möglichen verschiedenen diagenetischen Vorgänge in jedem Gebiet für sich betrachtet

2. Die errechneten Faktoren für die drei Gebiete können verglichen und die möglichen gemeinsamen Faktoren erfasst werden. In den drei Fällen wurden dieselben geochemischen Parameter bzw. Variablen untersucht. Dabei wird eine Verallgemeinerung der Auswertung, um die drei Gebiete in einem Konzept zu erfassen, möglich. Die Korrelationsmatrizen sind in den Tabellen 14-1 bis 14-3 aufgeführt. Aus diesen Matrizen werden die vorher besprochenen Korrelationen zwischen den verschiedenen untersuchten Parametern weiter bestätigt. Die negative Korrelation zwischen den zwei gemessenen Isotopen des Sauerstoffs und Kohlenstoffs sind weitgehend sichtbar. Aus den Korrelationsmatrizen wurden in jedem Fall die Faktoren (s. oben S.80), die am meisten für die Varianz innerhalb der Datenmatrix verantwortlich sind, errechnet. Hier ergab sich folgendes:
Bei den Wirbelauer Proben sind drei Faktoren für 100% der Varianz verantwortlich. Die einzelnen Varianzanteile für jeden Faktor sind 46,2% für Faktor I, 31.1% für Faktor II und 22.6% für Faktor III. Bei den Feichtensteiner Proben sind ebenfalls drei Faktoren für die Gesamtvarianz (100%) verantwortlich. Ihre Einzelanteile sind 52.0%, 34,3% und 13.7%. In Adnet wird die Gesamtvarianz auch durch drei Faktoren beschrieben, die die folgenden Einzelanteile besitzen: 59.1% für Faktor I, 28.2% für Faktor II und 12.7% für Faktor III (vergl. Tab. 15).

Die oben aufgeführten Ergebnisse deuten auf eine chemische Gemeinsamkeit der Hohlraumfüllung in den drei Gebieten hin. Sie zeigen deutlich durch die gemeinsame Zahl der Faktoren, sowie die ähnlichen Varianzanteile derselben Faktoren, daß der chemische Prozeß bzw. das chemische Verhalten der untersuchten Parameter einer Gesetzmäßigkeit unterliegt.

Variablen	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	Sr^{2+}	K^{+}	$\delta O^{18}/O^{16}$	$\delta C^{13}/C^{12}$
Ca^{2+}	1.00000						
Mg^{2+}	-0.21255	1.00000					
Na^{+}	0.39124	0.05186	1.00000				
Sr^{2+}	0.02983	0.32299	-0.30637	1.00000			
K^{+}	0.13804	-0.10112	0.50450	-0.49769	1.00000		
$\delta O^{18}/O^{16}$	-0.10136	0.43324	0.21043	0.22059	0.04602	1.00000	
$\delta C^{13}/C^{12}$	0.15494	-0.17287	-0.07565	-0.19745	-0.00744	-0.197000	1.00000

Tab.14.2. Feichtenstein

Variablen	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	Sr^{2+}	K^{+}	$\delta O^{18}/O^{16}$	$\delta C^{13}/C^{12}$
Ca^{2+}	1.00000						
Mg^{2+}	-0.32155	1.00000					
Na^{+}	-0.31084	0.16806	1.00000				
Sr^{2+}	0.14552	0.46718	-0.38740	1.00000			
K^{+}	0.18699	-0.20007	0.01861	0.10351	1.00000		
$\delta O^{18}/O^{16}$	-0.21289	0.26854	0.53714	-0.31082	-0.05848	1.00000	
$\delta C^{13}/C^{12}$	0.29899	-0.18580	-0.51729	0.18451	0.20521	-0.41166	1.00000

Tab.14.3. Adnet

Variablen	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	Sr^{2+}	K^{+}	$\delta O^{18}/O^{16}$	$\delta C^{13}/C^{12}$
Ca^{2+}	1.00000						
Mg^{2+}	0.26679	1.00000					
Na^{+}	0.03977	0.21185	1.00000				
Sr^{2+}	-0.28378	-0.22642	-0.03712	1.00000			
K^{+}	0.18820	0.20822	0.35791	0.05398	1.00000		
$\delta O^{18}/O^{16}$	0.27486	0.55920	0.27976	-0.48902	0.23228	1.00000	
$\delta C^{13}/C^{12}$	-0.08748	-0.15758	-0.07877	-0.07030	-0.06308	-0.21823	1.00000

Tab. 14 Korrelationsmatrizen der untersuchten Proben

Tab.15 Matrizen der Hauptfaktoren

1. WIRBELAU

Variablen	Faktor I	Faktor II	Faktor III
Ca^{2+}	0.44763	0.08825	0.74511
Mg^{2+}	-0.35322	0.52302	-0.13687
Na^{+}	0.65156	0.55629	0.06555
Sr^{2+}	-0.73628	0.25967	0.44808
K^{+}	0.62129	0.20382	-0.21161
$\delta O^{18}/O^{16}$	-0.17412	0.62311	-0.12312
$\delta C^{13}/C^{12}$	0.15808	-0.27939	0.09716
Einzelvarianz	46,2%	31.1%	22.6%
Gesamtvarianz	46,2%	77,4%	100,0%

2. FEICHTENSTEIN

Ca^{2+}	-0.44422	-0.14067	0.13163
Mg^{2+}	0.38215	0.87923	0.03527
Na^{+}	0.81386	-0.16466	0.27191
Sr^{2+}	-0.40738	0.69940	0.18800
K^{+}	-0.22496	-0.15244	0.62565
$\delta O^{18}/O^{16}$	0.64715	-0.03007	0.11194
$\delta C^{13}/C^{12}$	-0.61527	-0.00913	0.05106
Einzelvarianz	52,0%	34,3%	13,7%
Gesamtvarianz	52,0%	86,3%	100,0%

3. ADNET

Ca^{2+}	0.37999	-0.02627	-0.03970
Mg^{2+}	0.60050	0.08577	0.23403
Na^{+}	0.34415	0.27226	-0.08463
Sr^{2+}	-0.62079	0.62334	0.32346
K^{+}	0.40460	0.65385	-0.34602
$\delta O^{18}/O^{16}$	0.84748	-0.04386	0.23154
$\delta C^{13}/C^{12}$	-0.17892	-0.13614	-0.26965
Einzelvarianz	59,1%	28,2%	12,7%
Gesamtvarianz	59,1%	87,3%	100,0%

Tab.16 Varimax rotierte Faktorenmatrizen

1. WIRBELAU

Variablen	Faktor I	Faktor II	Faktor III
Ca^{2+}	0.07287	-0.20877	0. 1526
Mg^{2+}	-0.10945	0.63034	-0.08798
Na^{+}	0.67027	0.26399	0.46834
Sr^{2+}	-0.76640	0.42608	0.20349
K^{+}	0.67917	-0.00048	0.10510
$\delta O^{18}/O^{16}$	0.06334	0.65521	0.02069
$\delta C^{13}/C12$	0.02145	-0.32984	0.05688

2. FEICHTENSTEIN

Ca^{2+}	-0.38888	-0.11139	0.26609
Mg^{2+}	0.32932	0.86835	-0.24050
Na^{+}	0.86380	-0.10227	0.08247
Sr^{2+}	-0.38599	0.72211	0.14155
K^{+}	-0.05316	-0.01951	0.67976
$\delta O^{18}/O^{16}$	0.65527	-0.00437	-0.05327
$\delta C^{13}/C^{12}$	-0.58165	0.00003	0.20717

3. ADNET

Ca^{2+}	0.30110	0.16436	0.17024
Mg^{2+}	0.30054	0.21231	0.53603
Na^{+}	0.10564	0.39714	0.17563
Sr^{2+}	-0.93476	0.04644	0.05121
K^{+}	-0.00174	0.83983	0.07516
$\delta O^{18}/O^{16}$	0.55820	0.22241	0.64243
$\delta C^{13}/C^{12}$	0.04389	-0.05015	-0.34470

Die Faktorenladungen sowie die rotierten Werte (s.S.84 Abs. e) sind in den Tabellen 15 bis 16 dargestellt. Eine graphische Darstellung dieser Werte wird in verschiedenen Ebenen bezogen auf die drei Faktoren in den Abbildungen 25.1. bis 25.3 gegeben. Aus den Abbildungen 25.1.a und b, 25.2a und b und 25.3a und b fallen uns die hohen positiven Ladungen der Variablen 3, 5 und 6 bei Faktor 1 auf. Dabei beobachtet man auch, daß Variable 4 stark negative Ladungen auf demselben Faktor in 4 von den besprochenen 6 Fällen hat und zwar in Wirbelau und Adnet, während sie in Feichtenstein einen negativen Mittelwert besitzt. Aus diesem Grund werden diese Variablen (3; Na^+; 5; K^+; 6:$\delta O^{18}/O^{16}$ und 4, Sr^{2+}) dem Faktor I in den drei Gebieten zugewiesen. Die Variablen 2: Mg^{2+}; 6:$\delta O^{18}/O^{16}$; 4:Sr^{2+} und 5;K^+ wurden nach demselben Auswahlverfahren dem Faktor II zugeteilt. Die Variable 7;$\delta C^{13}/C^{12}$ hat eine starke negative Ladung auf demselben Faktor. Zum Faktor III gehören die Parameter 1:Ca^{2+}, 4:Sr^{2+}, 5:K^+ und 6:$\delta O^{18}/O^{16}$. Dazu gehört in einem untergeordneten Maße der Parameter 7:$\delta C^{13}/C^{12}$. Aus dieser Diskussion folgt, daß der Prozeß der Hohlraumfüllung in den drei Gebieten einer Gesetzmäßigkeit unterliegt, die von der Beziehung zwischen drei Gruppen von Parametern kontrolliert ist. Jede dieser Gruppen spiegelt eine bestimmte Eigenschaft des Bildungsmilieus wider. Die drei Gruppen, die demnach als Faktor I, II, oder III angesprochen werden, sind wie folgt:

Faktor I : Na^+, K^+, Sr^{2+}, $\delta O^{18}/O^{16}$

Faktor II : Mg^{2+}, Sr^{2+}, K^+, $\delta O^{18}/O^{16}$, $\delta C^{13}/C^{12}$

Faktor III: Ca^{2+}, Sr^{2+}, K^+, $\delta O^{18}/O^{16}$, $\delta C^{13}/C^{12}$

5.3.1 Interpretation der Faktoren

5.3.1.1 Einleitung

Wie früher in dieser Arbeit erwähnt wurde, sind die Beziehungen vieler der untersuchten Parameter zu den Bildungsbedinungen wie Temperatur, Salinität und Mineralogie meistens unter den verschiedenen Autoren umstritten. Der Versuch jedoch, hier durch die Faktorenanalyse Gruppierungen von Parametern her-

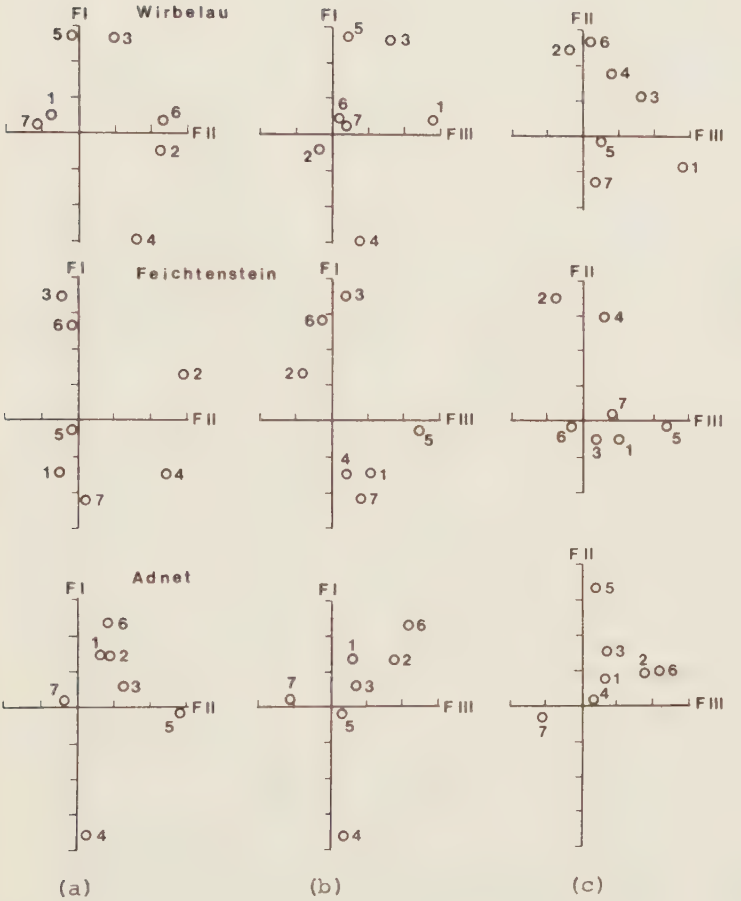


Abb.25.1

Abb.25.2

Abb.25.3

Abb.25 Darstellung der Faktorenwerte für die verschiedenen Parameter

1: Ca^{2+}, 2: Mg^{2+}, 3: Na^{+}, 4: Sr^{2+}, 5: K^{+}, 6: O^{18}, 7: C^{13}

zustellen, muß trotzdem von den praktischen Erfahrungen der Geochemie in diesem Gebiet ausgehen. Aus diesem Grund wird hier, um die Faktoren zu interpretieren, von folgenden Richtlinien ausgegangen.

1. Jede Gruppierung von Parametern kann alle angesprochenen genetischen Bedingungen wie etwa die Mineralogie, die Salinität oder die Temperatur beschreiben. Denn diese drei Eigenschaften sind miteinander verbunden. Dies trifft insbesondere auf die Mineralogie zu, die sich nach den beiden anderen Eigenschaften richtet. Was jedoch einen Faktor von dem anderen unterscheidet, ist die Frage nach den repräsentierten Haupteigenschaften des Milieus durch die gegebene Gruppierung. Alle anderen Eigenschaften des Milieus werden in diesem Fall als abhängige Variablen betrachtet.

2. Aus den vorliegenden Diskussionen über die Beziehung der untersuchten Ionen zu den Milieuverhältnissen sind folgende Punkte von großer Wichtigkeit:

a) Alle Autoren (s. Diskussion S.25) stimmen überein, daß der Mg^{2+}-Gehalt eines Karbonats in direkter Beziehung zu der Temperatur des Milieus steht.

b) Der Gehalt an schweren Sauerstoffisotopen nimmt mit erhöhter Temperatur ab, dagegen nimmt er mit steigender Salinität zu.

c) Der δC^{13}-Gehalt kann als Indikator für die Verteilung der organischen Stoffe betrachtet werden.

3. Die Mineralogie eines Karbonats hängt im allgemeinen von der Salinität des Milieus, sowie von der Anwesenheit bestimmter Ionen in der Lösung ab. Diesem Prinzip nach begünstigen Mg^{2+}, höhere Temperatur, höhere pH-Werte, sowie die Anwesenheit von Na^{+} und Sr^{2+} in einer Lösung die Bildung von Aragonit. Dagegen wird die Calcitbildung durch die Anwesenheit von organischen Stoffen, sowie

niedriger Temperatur, Salinität und pH-Werten begünstigt (MILLIMANN, 1974, S.14).

4. Die Salinität einer Lösung ist ein Ausdruck ihrer Ionenanreicherung und im Fall der Karbonatbildung kann diese Anreicherung durch den Grad der Vertretung des Calciums durch andere Elemente gemessen werden. Daraus folgt, daß die Beziehung des Calciumgehalts einer Lösung zu den anderen Lösungspartnern einen Maßstab für die Salinität der Lösung gibt.

5.3.1.2 Faktor I:

Obwohl die Faktorenanalyse uns die Möglichkeit, verschiedene Dimensionen oder Parameter der untersuchten Objekte durch einen einzigen theoretisch errechneten Wert darzustellen, anbietet, zeichnet sich die R-Analyse durch die Tatsache aus, daß sie gleichzeitig den Grad und die Art der Beteiligung von jedem Parameter in diesem Wert angibt. Eine Betrachtung des Faktors I anhand dieser Tatsache läßt uns feststellen, daß Sr^{2+} im Gegensatz zu den anderen Partnern (Na^+, K^+ und O^{18}) hohe negative Ladungen bei diesem Faktor besitzen (S. Abb. S.91 (b)). Dies bedeutet, daß bei hohem Gehalt an den besprochenen Parametern Na^+, K^+ und O^{18}) eine durchaus resultierende Beseitigung des Sr^{2+} stattfand, und umgekehrt. Da die Gruppe Na^+, K^+ und O^{18} die Salinitätsverhältnisse widerspiegelt, liefert uns dieser Faktor das Modell einer Lösung, in der bei hoher Salinität Sr^{2+} durch Keimbildung beseitigt wird. Dies entspricht dem Bild einer Lösung die für Aragonitbildung geeignet ist. (s.Abs.3 S.92). Die Gegenverhältnisse jedoch, wobei eine niedrige Salinität herrscht, erschwert die Sr^{2+}-Aufnahme durch die gebildeten Zementkristalle und als Folge davon wird die Calcitbildung erleichtert. Aus diesem Grund wird der Faktor I im folgenden als Mineralogiefaktor betrachtet.

5.3.1.3. Faktor II

Eine Betrachtung der Verteilung der Parameter an diesem Faktor läßt uns feststellen, daß Mg^{2+} in Wirbelau und Feichtenstein sehr starke positive Ladungen bei ihm

erreicht. Daneben besitzen Sr^{2+}, K^{+} und δO^{18} verschiedene positive Ladungen, während δC^{13} in den drei Gebieten negative Ladungen aufweist. Diese Feststellung berechtigt zur Annahme, daß dieser Faktor hauptsächlich von Temperaturindikatoren kontrolliert wird. Denn die Beziehung des Mg^{2+} zur Temperatur ist, wie schon erwähnt wurde, von allen Autoren anerkannt. Dasselbe gilt auch für δO^{18} und in verschiedenem Maße für Sr^{2+} und Na^{+}. δC^{13} dagegen ist weniger von der Temperatur beeinflußt (EMRICH et al., 1970). Diese Verteilung liefert eine Basis für die Auswertung dieses Faktors als Temperaturfaktor.

5.3.1.4 Faktor III

Bei diesem Faktor stehen Calcium und Magnesium in Wirbelau und Feichtenstein an verschiedenen Seiten der Achse. In Adnet besitzt Mg^{2+} einen höheren positiven Wert als Calcium. Die Anwesenheit des Calciums und seine Umkehrbeziehung zum Mg^{2+}, sowie die Häufigkeit von beinahe allen anderen Ionen mit Werten, die in verschiedenem Maße von Calcium ausgehend sich zum negativen Ende der Achse neigen, läßt bei diesem Faktor annehmen, daß es sich hier um einen Maßstab für den Grad der Calciumvertretung durch andere Ionen handelt. Dies liefert jedoch eine Möglichkeit des Vergleichs der Bildungssalinität der verschiedenen untersuchten Proben. Faktor III wird anhand dieses Arguments als Salinitätsfaktor betrachtet.

5.4 Q-Analyse der erzielten Ergebnisse

5.4.1 Die Wirbelauer Proben

Nach der Bestimmung der Faktorenwerte für die Variablen wurde derselbe Prozeß mit den Proben durchgeführt, wobei jede Probe eine Ladung auf jeden Faktor erhalten hat. Anhand ihrer Faktorenladungen können die Proben verglichen werden. Eine graphische

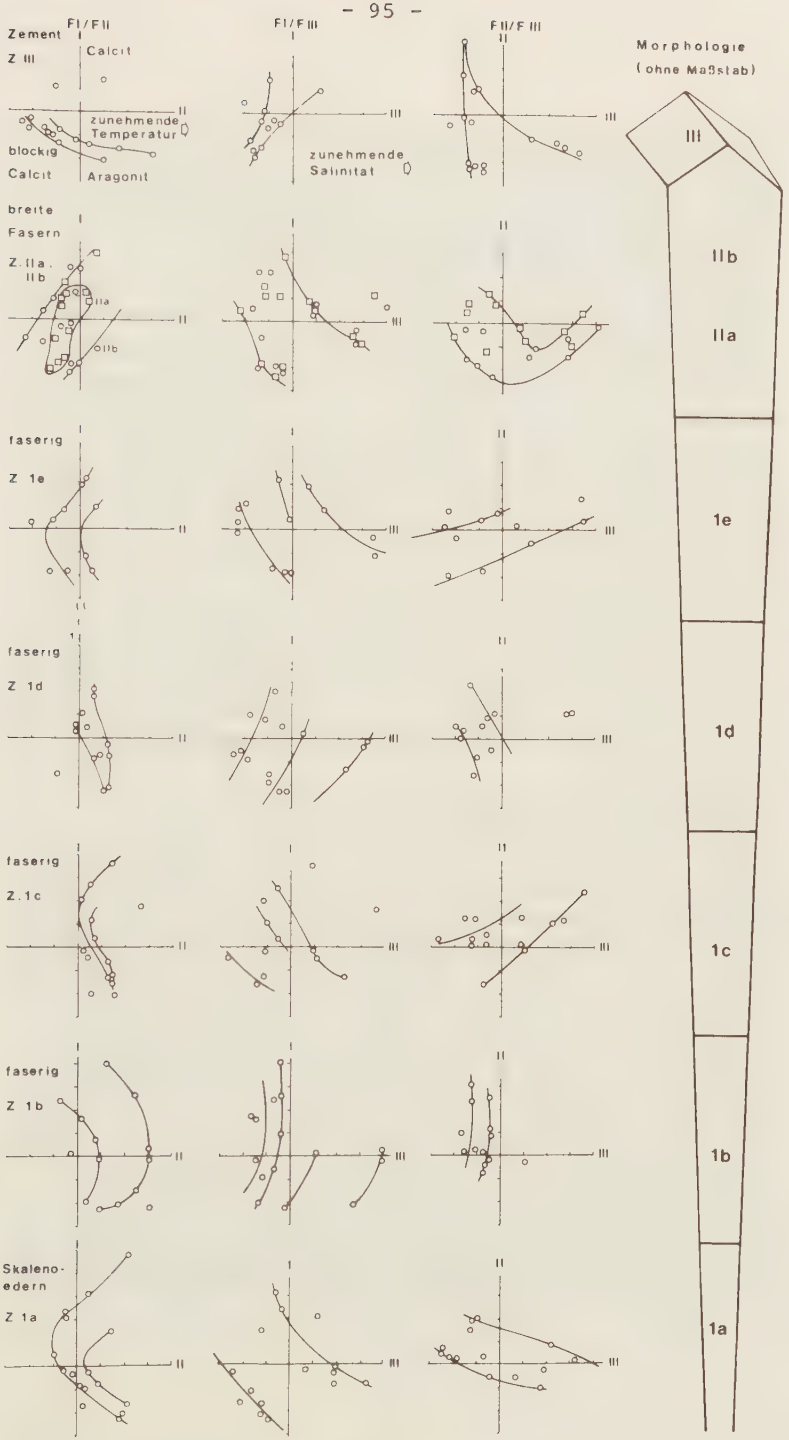


Abb.26 Darstellung der Faktorenwerte für die

Darstellung der Zusammenhänge und Unterschiede der verschiedenen Zemente ist für Wirbelau in Abb.26 aufgeführt. Um die Darstellung im dreidimensionalen Raum zu vermeiden wurden die Ladungsprojektionen auf die drei möglichen Ebenen FI/FII, FI/FIII und FII/FIII dargestellt. Die relativen Positionen der verschiedenen Proben innerhalb des gefüllten Hohlraumes ist auf der rechten Seite der Abbildung kenntlich gemacht. Die zunehmende Größe der Kristalle von Zement Ia bis IIb ist relativ, jedoch ohne Maßstab dargestellt. Die verschiedenen Projektionen im zweidimensionalen Raum sind für jeden Zement von links nach rechts in der Reihenfolge FI/FII, FI/FIII, FII/FIII abgebildet.

Um ein Gesamtbild über die Verhältnisse innerhalb der Zementgenerationen bzw. Subgenerationen zu ermöglichen, werden die verschiedenen Beziehungen dieser zu jedem Faktor getrennt diskutiert, um anschließend den Versuch einer allgemeinen Deutung der erzielten Ergebnisse zu unternehmen.

5.4.1.1 Faktor I (Faktor der Bildungsmineralogie)

Wie schon erwähnt wurde, besteht dieser Faktor im allgemeinen für die drei Gebiete aus der Kombination Na^+, K^+, Sr^{2+} und $\delta O^{18}/O^{16}$. Im speziellen Fall der Wirbelauer Proben stellen wir fest, daß Na^+ und K^+ bei diesem Faktor besonders starke positive Ladungen aufweisen, während Sr^{2+} eine extrem negative Ladung hat. Daraus folgt, daß in Richtung zum positiven Ende mit einer starken Zunahme des Na^+- und K^+-Gehalts zu rechnen ist, während in der negativen Richtung der Achse eine Zunahme des Sr^{2+}-Gehalts zu erwähnen ist. Diese Verteilung deutet darauf hin, daß Na^+ während der Keimbildung Sr^{2+} und K^+ ersetzen kann. Da Sr^{2+} nach den Arbeiten von SCHROEDER (1969), SCHROEDER & SIEGEL (1969), Gitterlagen

besetzt, muß in diesem Fall auch dasselbe für Na^+ vermutet werden. Eine weitere Betrachtung des Verteilungsschemas der Varianten für Faktor I zeigt, daß der Faktorwert für Mg^{2+} ebenfalls eine negative Ladung hat. Dieses Schema, wobei Sr^{2+} und Mg^{2+} auf der einen Seite, fast alle anderen Ionen (s. Abb.25.1a und 25.1b) aber auf der Gegenseite stehen, liefert das Modell für zwei verschiedene Lösungen mit in einer Phase hohen Mg^{2+}/Ca^{2+} und Sr^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnissen (der untere Teil der Achse) und in einer anderen Phase niedrigere Werte derselben Verhältnisse. Aus den bis jetzt bekannten Ergebnissen in der Karbonatgeochemie führt eine Lösung mit den erstgenannten Eigenschaften (hohe Mg^{2+}/Ca^{2+} und Sr^{2+}/Ca^{2+}) zur Bildung von Aragonit, während die Gegenverhältnisse eine Bildung von Calcit ermöglichen. Aus diesem Grund können alle Zementproben, die sich am oberen Teil des Faktors I befinden als ursprünglich aragonitisch, die am unteren Teil liegen, als ursprünglich calcitisch angenommen werden.

Mit der Anwendung dieses Konzepts auf die Wirbelauer Proben kann aus der Abb, 26 entnommen werden, daß die Zementbildung innerhalb der ersten 5 Subgenerationen des Zements I (1a-1e) immer mit der Bildung von Aragonitkristallen anfängt, die graduell in Calcit oder Magnesiocalcit nach der Erschöpfung der Sr^{2+}/Ca^{2+} und Mg^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnisse übergehen. Eine auffällige Beobachtung ist, daß die aufeinanderfolgenden Subgenerationen immer am aragonitischen Ende der Achse anfangen und bei dem calcitischen Ende aufhören. Diese Feststellung läßt vermuten, daß es sich hier um eine rhythmische Schalenbildung handelt, wobei am Ende jeder Phase ein Nachschub von Sr^{2+} und Mg^{2+}-Ionen auftritt und dabei das Gleichgewicht zugunsten des Aragonits wiederhergestellt wird. Für die zwei Subgenerationen des Zements II liefert dieses Konzept ein weniger scharfes Bild, wobei die zwei

Schalen ein breites Variationsspektrum von Aragonit bis Calcit haben. Für Zement III werden andere Bildungsbedingungen angezeigt. Eine Betrachtung der Abb.26, S.95 zeigt, daß die Proben dieses Zements, obwohl sie durch ihren hohen Sr^{2+}-Gehalt auf der aragonitischen Seite stehen, im Gegensatz zu den aragonitschen Zementen durch Faktor III eine niedrigere Salinität aufweisen. Diese Feststellung läßt vermuten, daß Zement III calcitischen Ursprungs sein muß. Diese Begrenzung der Anwendbarkeit des Modells beruht einerseits auf der Tatsache, daß es sich bei Zement III um ein völlig verschiedenes Bildungsmilieu handelt und andererseits auf der früher in dieser Arbeit gemachten Feststellung, daß die Sr^{2+}-Anreicherung in diesem Zement (Zement III) keine echte Beziehung zum Bildungsmilieu hat, sondern daß sie als Produkt der diagenetischen Umverteilung während der Inversion entstanden ist. Aus diesem Grund wird der Bildungsmineralogiefaktor nur für Zement I und Zement II verwendet.

5.4.1.2 Faktor II (Der Bildungstemperaturfaktor)

Eine Betrachtung der Probenverteilung für diesen Faktor und der Verlauf ihrer Variationskurven (Abb.26) zeigt ebenfalls eine rhythmische Änderung der Temperatur. Dies ist mit der periodischen Änderung des Chemismus bzw. der Mineralogie verbunden. Auffällig ist die Feststellung, daß überall,wo eine aragonitische Bildungsmineralogie vermutet wird, diese mit einer Temperaturhöhung verbunden ist. Eine solche Beziehung zur Temperatur ist bei der Aragonitbildung bereits in der Literatur bekannt. (s. dazu KINSMAN & HOLLAND, 1969).

5.4.1.3 Faktor III (Der Salinitätsfaktor)

Dieser Faktor zeigt am meisten die rhythmische Änderung der geochemischen Verhältnisse während der Bildung der Wirbelauer Zemente (vergl. den Ablauf der Kurven in der

mittleren Vertikalenreihe in Abb.26). Hier wird es anhand der Kurven deutlich, daß sich die Salinitätsverhältnisse in der Folge Abnahme- Zunahme rhythmisch verändern. Eine ideale Form der Rhythmen findet von 1a bis 1e statt, in Zement II und III scheinen sich die allgemeinen Verhältnisse verändert zu haben. Eine Abnahme der Salinität ist jedoch in Zement III gegenüber Zement II festzustellen. Es muß weiterhin erwähnt werden, daß die Wiederherstellung der Salinitätsverhältnisse in jeder neuen Phase niedriger als die Ausgangssalinität ihrer Vorgängerin ist und damit ein Salinitätsgradient von Zement Ia bis Zement III nachzuweisen ist.

5.4.1.4 Schlußfolgerungen

Die beobachtete rhythmische Schwankung der Salinitäts- und Temperaturverhältnisse und die daraus folgende rhythmische Mineralogie der gebildeten Zemente (1a-1e) kann nur durch die Bildung in einem halbgeschlossenen System erklärt werden.
Dieses System muß von einem riesigen Ionenreservoir umflossen gewesen sein, wobei am Ende jeder Ausfällungsphase innerhalb des Hohlraumes ein Konzentrationsgefälle entsteht, das von dem ihn außen umschließenden Ionenreservoir durch Ionennachschub ausgeglichen wird. Dieser Vorgang bildete die Überlegungen für ein Modell, welches auf S.106 erläutert wird. Hieraus resultiert der Hinweis, daß das Ionenreservoir mit Meerwasser identisch ist. Es zeigt sich, daß mindestens die Zemente 1a bis 1e submarinen Ursprungs sind.

5.4.2 Q-Analyse der Feichtensteiner Proben

Anhand der errechneten Faktorenladungen für diese Proben wurde die Abb.27 auf S.100 wie im Fall der Wirbelauer Proben aufgestellt. In der ersten vertikalen Reihe in der Abbildung macht sich eine rhythmische Schwankung der Verteilungskurve in bezug auf Faktor II bemerkbar. Die Verschiebung in der positiven Richtung der Kurve erreicht einen maximalen Wert bei Zement 1d, welches eine dolomitisierte Schale ist. Um diese und andere Merkmale

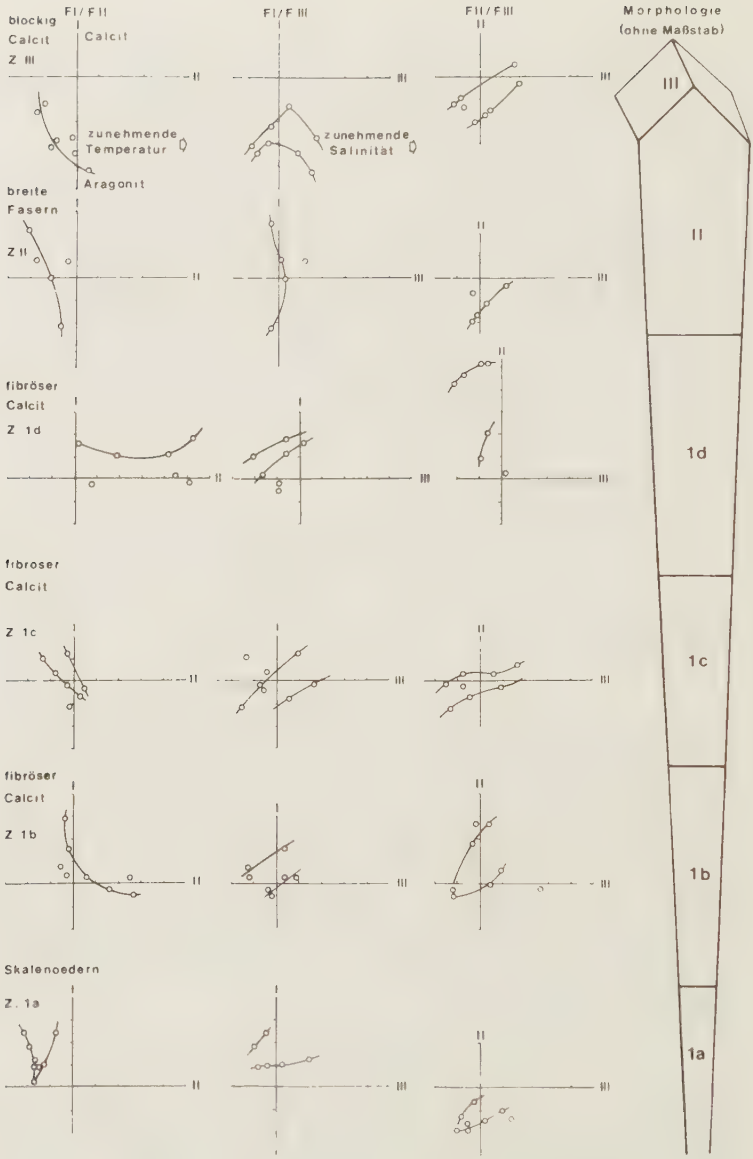


Abb.27 Darstellung der Faktorenwerte für die Feichtensteiner Proben

der Zementbildung in diesem Gebiet systematisch auszuwerten, werden die Verteilungen der Proben auf die verschiedenen Faktoren wie folgt besprochen:

5.4.2.1 Faktor I (Bildungsmineralogie Faktor)

Bei den Feichtensteiner Proben steht eine klare Trennung von zwei Gruppen im Vordergrund (s.Abb.27, S.100). Dabei gruppieren sich Mg^{2+}, Na^{+} und $\delta O^{18}/O^{16}$ auf dem oberen Teil der Y-Achse (F.I), während Ca^{2+}, Sr^{2+} und $\delta C^{13}/C^{12}$ sich auf dem unteren Teil häufen. Kalium spielt in diesem Faktor wahrscheinlich keine große Rolle. Daraus folgt,die Annahme, daß es sich hier um zwei klare Bildungsmineralogien handelt. Die eine, die in Richtung der oberen Gruppe verläuft, könnte magnesiocalcitisch gewesen sein, während die andere Bildungsmineralogie, die durch die untere Gruppe repräsentiert ist, aragonitisch gewesen sein könnte.
Die Feststellung, daß $\delta C^{13}/C^{12}$ auf der aragonitischen Seite steht, deutet daraufhin, daß die auf solche Weise gebildeten Aragonite einen hohen Wert an $\delta C^{13}/C^{12}$ haben müssen. Dies ist im Einklang mit den empirisch ermittelten Richtlinien der Karbonatmineralogie (s.S.92 , Abs. 3), wobei die Beteiligung der organischen Stoffe bei der Aragonitbildung eine geringere Rolle als bei der Calcitbildung spielt. Die Bildungsmineralogie der Zemente I und II in diesem Gebiet scheint im Gegensatz zu Wirbelau überwiegend magnesiocalcitisch zu sein. Bei Zement II jedoch besteht die Möglichkeit daß sich dieser Zement aus einer Lösung von größerem Sr^{2+}/Ca^{2+}-Verhältnis gebildet hat.

5.4.2.2 Faktor II (Temperaturfaktor)

Die Verteilungskurven der Proben bei diesem Faktor (s. Abb.27, die erste vertikale Reihe von links) zeigen eine rhythmische Schwankung der Bildungstemperatur, die einen maximalen positiven Wert in der dolomitisierten

Schale 1d erreicht. Hieraus resultiert die Vermutung, daß es sich um einen ähnlichen Rhythmus wie in Wirbelau handelt, obwohl dies durch die Mineralogie nicht so klar zum Ausdruck kommt.
Es kann aus den Kurven weiter entnommen werden, daß es bei einer ursprünglich aragonitischen Mineralogie immer zu einem Anstieg bei dem Temperturfaktor kommt.

5.4.2.3 Faktor III (Salinitätsfaktor)

Wie bei dem Mineralogiefaktor ist die rhythmische Schwankung hier nicht ganz klar zu bemerken. Obwohl die Betrachtung der Verteilungskurven (Abb.27 die rechte vertikale Reihe) eine kleine Schwankung zwischen den positiven und negativen Teilen der Y-Achse zeigt.
Die wichtigste Beobachtung ist die Feststellung, daß die dolomitisierte Schale (1d) einen maximalen Wert bei Faktor III (Salinität) hat.

5.4.2.4 Schlußfolgerungen

Die Feichtensteiner Proben folgen in ihrem Bildungsvorgang dem selben Modell, das für die Wirbelauer Proben vorgeschlagen wurde. Die rhythmische Schwankung bei diesen Proben ist am besten am Temperaturfaktor zu beobachten. Sie ist bei den Salinitäts- und Mineralogiefaktoren weniger deutlich. Dies könnte die Folge einer stärkeren diagenetischen Änderung sein. Zement III weicht wie in Wirbelau von diesem Schema ab. Daraus wird vermutet, daß es sich bei diesem Zement auch hier um ein anderes Bildungsmilieu handelt.

5.4.3 Q-Analyse der Adneter Proben

Bei den Adneter Proben wurden die Zementschalen pauschal untersucht. Es wurde keine Trennung der Subgenerationen innerhalb einer Schale vorgenommen. Dieses Verfahren wird angewendet, um den Unterschied zwischen den detaillierten und pauschalen Analyseverfahren festzustellen. Hier ergab

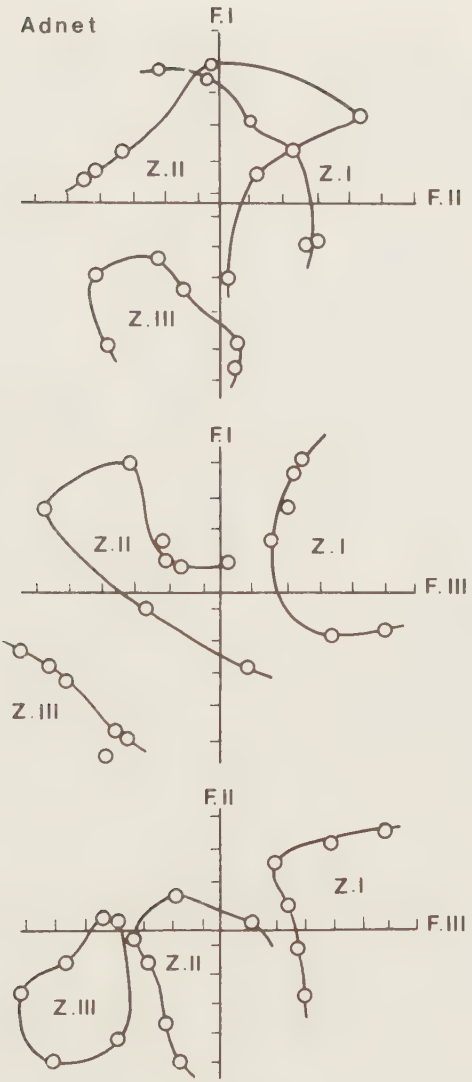


Abb.28 Darstellung der Faktorenwerte für die Adneter Proben

die Analyse ein summiertes Ergebnis, daß die feinen Unterschiede bzw. Schwankungen innerhalb jeder Zementgeneration verschleierte. Trotz dieser Verdeckung der inneren Verhältnisse resultierte eine sehr klare Trennung der 3 Zementarten in bezug auf die Salintität (s. Abb.28, S.103). Die Bildungsmineralogie scheint hier bei Zement I überwiegend calcitisch zu sein. Der aragonitische Charakter nimmt bei Zement IIa zu.

Das Salinitätsgefälle von Zement I bis II ist aus der Abbildung sehr deutlich zu entnehmen. Diese ausgezeichnete Korrelation zwischen den Zementarten und der Salinität ist ein wichtiges Ergebnis der Untersuchung dieses Gebiets. Denn hier handelt es sich in der Tat um eine Korrelation zwischen dem Zementgefüge und der Salinität, die deutlich zeigt, daß die Kristallgröße mit dem Abfall der Salinität zunimmt. Es ist weiter aus diesem Ergebnis zu schließen, daß sich fibröse Zemente ausschließlich in relativ hohen Salinitätsverhältnissen bilden. Zement III ist dagegen ein Indikator für ionenarme Verhältnisse, während Zement II in diesem Falle als Übergangsphase zu betrachten ist. Die Bildungstemperatur läßt sich bei diesen Proben, bedingt durch die Pauschalprobennahme, nur allgemein sehen. Hierbei handelt es sich um einen geringen Temperaturabfall von Zement I zu Zement II, während zwischen Zement II und III keine Bildungstemperaturunterschiede zu bemerken sind.

Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Die Ergebnisse der Faktorenanalyse deuten auf eine chemische Gemeinsamkeit der Hohlraumfüllung in den drei Gebieten hin. Sie zeigt deutlich durch die gemeinsame Zahl der Faktoren, sowie die ähnlichen Varianzanteile derselben Faktoren, daß die Zementation in den untersuchten Gebieten unter vergleichbaren Bedingungen ablief.

2. Die ähnliche Zusammensetzung der Faktoren und ihre gleiche Deutung in den drei Gebieten, zeigt, daß das Zementgefüge von der Bildungsmineralogie, der Temperatur und der Salinität des Milieus abhängig ist.
3. Die Hohlraumfüllung findet in einem halbgeschlossenen System statt, das einen Zugang, mindestens in den frühen Phasen seiner Entwicklung, zu einem reichen Ionenreservoir hatte. Dieses Ionenreservoir sorgt periodisch für die Herstellung eines Konzentrationszustandes, der die Bildung der verschiedenen Zementschalen ermöglicht. Die Ionenwanderung findet durch Ionentransport aus dem umfließenden Reservoir in einer Richtung statt. Je nach Salinitätsgrad bilden sich unter diesen Bedingungen entweder aragonitische oder calcitische Zemente. Mit dem Abfall und der Wiederherstellung der ursprünglichen Konzentrationen ist aus thermodynamischen Gründen eine Temperaturänderung verbunden, die sich im Chemismus der gebildeten Kristalle bemerkbar macht. Diese Feststellungen liefern die Grundlage für ein Modell der Hohlraumfüllung in Korallenriffen, das im nächsten Kapitel dargestellt ist.
4. Bei den untersuchten Zementen sind die ersten Subgenerationen (Zement I) submariner Herkunft. Die Grenzen zwischen den Subgenerationen sind als Folge rhythmischer Salinitätsschwankungen entstanden. Es ist weiterhin zu bemerken, daß der blockige Calcit ein Indikator für ionenarme Bildungsbedingungen ist. Zement II ist noch marin gefällt, nimmt aber bereits eine Übergangsstellung zwischen I und III ein.

6.0 Entwurf eines Modells für die Hohlraumfüllung in Korallriffen.

Die beobachtete rhythmische Schwankung der Salinitäts- und Temperaturverhältnisse und die daraus folgende rhythmische Mineralogie der gebildeten Zemente (1a-1e) weisen auf eine Bildung in einem halbgeschlossenem System hin. Die Versorgung dieses Systems mit den benötigten Ionen für die Karbonatausfällung muß durch ein großes Ionenreservoir, das dem geologischen Befund nach mit dem Meereswasser identisch ist, gewährleistet werden. Auf Grund dieser Überlegungen wird folgendes Modell für die Hohlraumfüllung in Korallriffen deduziert.

6.1 Die frühdiagenetische Phase:

a) Nach der Bildung eines Hohlraums im lebenden Korallenriff entsteht im Inneren des Hohlraums, durch die Auskleidung seiner Wände mit metastabilen Karbonatphasen, ein isoliertes halb geschlossenes System. Aus diesem System, das aus dem eingeschlossenen Meereswasser und den darin enthaltenen Mikro-organismen besteht, scheiden sich zunächst Aragonitkristalle ab. Diese zeigen, durch die normal marine Salinität einen hohen O^{18}-Gehalt, gleichzeitig aber weisen sie, bedingt durch die biologischen Aktivitäten der Mikroorganismen, einen niedrigen C^{13}-Gehalt auf.

b) Durch die Bildung der ersten aragonitischen Schale vermindert sich die Ionenkonzentration. Die Mikroorganismen, die für die Aufrechterhaltung ihrer Lebensaktivitäten bestimmte Salinitätsverhältnisse benötigen, vermindern damit auch ihre Aktivität auf ein Minimum. Unter diesen Bedingungen entsteht die nächste Zementschale, die in diesem Fall neben ihrer calcitischen Mineralogie einen niedrigen O^{18}-Gehalt zeigt, gleichzeitig auch durch die verminderte biologische Aktivität, eine Anreicherung an C^{13} aufweist.

c) Nach der Bildung der calcitischen Schale entsteht ein sehr erschöpftes Milieu innerhalb des Hohlraums, das ein Konzentrationsgefälle zwischen dem Hohlraumsystem und dem umfließenden Ionenreservoir (hier das Meer) verursacht. Dies bedingt einen Ionentransport, wobei die im Meerwasser enthaltenen Ionen in den Hohlraum wandern, um die Konzentrationsverhältnisse wieder zu normalisieren.

d) Mit der Wiederherstellung der normalen Salinitätsverhältnisse werden die Mikro-organismen regeneriert, gleichzeitig bilden sich Aragonitkristalle wie es unter Abschnitt (b) beschrieben wurde.

Dieser Prozeß kann sich mehrmals wiederholen, solange das System mit dem Meereswasser in Verbindung steht. Aus thermodynamischen Gründen folgt mit jeder Salinitätsänderung eine Temperaturänderung, die sich in der Mineralogie der gebildeten Zemente bemerkbar macht.

6.2 Die Übergangsphase:

Mit der allmählichen Entfernung des Systems aus dem Meereswasser bildet sich eine Übergangsphase zwischen den ersten gebildeten Zementen und der endgültigen Ausfüllung des Hohlraums. In dieser Phase bilden sich breitere fibröse Zemente, die zwar submarin ausgefällt, jedoch unter beschränktem Austausch mit dem Meereswasser gebildet sind.

6.3 Die spätdiagenetische Phase:

Mit der totalen Entfernung des Systems aus dem Meereswasser, bildet der Rest des eingeschlossenen Wassers (möglicherweise auch im Austausch mit meteoritischen Wässern) ein Lösungsmittel, das die Inversion der

früheren Zemente auslöst. Dabei wird Strontium in den Lösungen angereichert. Aus diesen relativ ionenarmen Lösungen bildet sich der blockige Calcit, dessen Isotopenverhältnisse ein Ausbleiben der biologischen Aktivitäten durch Anreicherung an C^{13} widerspiegeln. Parallel dazu drückt sich der Austausch mit ionenarmen Wässern durch eine Abnahme des O^{18} zugunsten des leichteren O^{16} aus.

Die verschiedenen Phasen des oben genannten Modells werden wie in Abb.29, S.110 schematisch dargestellt.

7.0 Abschließende Diskussion

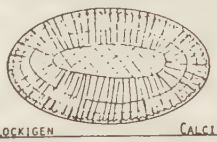
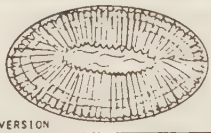
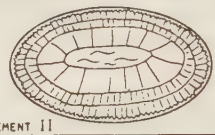
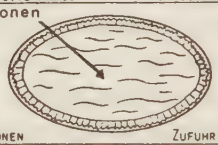
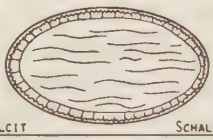
Die Hypothesen über die Zementbildung in Riffbauten haben sich in den letzten Jahren tiefgreifend verändert. Man glaubte früher, daß sich die meisten Zemente außerhalb der marinen Bereiche bzw. in phreatischen-, vadosen-, oder Tiefgrundwasserzonen gebildet haben.
Dann später in den sechziger und frühen siebziger Jahren wies eine Reihe von Arbeiten über rezente und fossile Riffe nach, daß frühe submarine Zementation weit verbreitet ist, sowohl in den lebenden als auch in fossilen Riffen. Hierzu gehören die Arbieten von GINSBURG et al. (1967, 1971) in Bermuda, sowie die von LAND & GOREAU (1970) über submarine durchdringende Zemente (pervasive cements) in rezenten Korallen- und Algenbauten von Jamaika.
Parallel dazu erschienen Berichte über fossile Riffe, die überzeugende petrographische Nachweise für eine frühe submarine Zementation lieferten. So standen die Arbeiten von KREBS (1966, 1969, 1971) über devonische Riffe und die von ZANKL (1969, 1971) über triadische Riffe in gutem Einklang mit den obengenannten Beobachtungen anderer Autoren.

Diese Ergebnisse bestätigten die viel früheren Berichte von DARWIN (1851); DANA (1872) und WOOD-JONES (1912) über eine mögliche Konsolidierung der Riffbauten durch Karbonatzemente unterhalb des Meeresspiegels.

Ausgehend von diesen neuen Erkenntnissen entstanden neue Fragestellungen, die sich mit der Aufklärung der Gründe und der Mechanismen, die solche Zementationsprozesse auslösen, beschäftigen. Hieraus entstanden Theorien, die die Zementation als Folge anorganisch-chemischer oder biochemischer Vorgänge in den Riffumgebungen verstanden (s. CHILINGAR et al., 1967). Die vorliegende Studie schließt eine Trennung der beiden Vorgänge aus. Es wurde hier die Beobachtung gemacht, daß die biochemischen Aktivitäten eine ebenso wichtige Rolle bei der Zementbildung spielen.

Die Mineralogie der gebildeten Zemente

Der Chemismus der Porenlösungen, aus denen rezente Zemente entstehen, ist nach den Arbeiten von JAMES et al. (1976) und ZANKL & MULTER (1977) abhängig von den Porengrößen. In Hohlräumen, deren Durchmesser einen Betrag von weniger als 15 µ haben, wird ausschließlich Magnesiocalcit gebildet, während in größeren Hohlräumen eine Möglichkeit von Aragonitbildung (wenn die chemischen Verhältnisse dies erlauben) besteht. Eine Wechsellagerung von Aragonit und Magnesiocalcit in größeren Hohlräumen ist ebenfalls in rezenten Riffgesteinen beobachtet worden.
Abschließend muß darauf hingewiesen werden, daß die Zementation ein fortlaufender Prozeß innerhalb der Diagenese ist. Eine Einteilung der Diagenese in Prä-, Syn-und Postzementationsphasen, wie es aus den Arbeiten von WOLF (1963, 1965, 1967) zu entnehmen ist, kann anhand der hier erzielten Ergebnisse nicht akzeptiert werden.

Phase	Morphologie	Milieu	Salinität	Biologische Aktivität	O^{18}	C^{13}
Spätdiagenetische Phase	 Blockigen Calcit	unter mächtiger Überlagerung			niedrig	hoch
	 Inversion	unter mächtiger Überlagerung				
Übergangs-phase	 Zement II	Übergang	sehr gering	sehr schwach	niedrig	hoch
Frühdiagenetische Phase	Zweite Arago- nit Schale	Marin	gering	schwach	niedrig	hoch
	Ionen  Ionen Zufuhr	Marin	normal marin	normal	hoch	niedrig
	 Calcit Schale	Marin	gering	sehr schwach	sehr niedrig	sehr hoch
	Hohlraum geschlossen	Marin	gering	schwach	niedrig	hoch
	offener Hohlraum	Marin	normal marin	normal	hoch	niedrig

Kann sich mehrmals wiederholen

Abb. 29 Schematische Darstellung eines Modells für die Hohlraumfüllung in Korallenriffen

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Verteilung von Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, Sr^{2+} und K^{+}, sowie O^{18} und C^{13} in Hohlraumzementen aus drei fossilen Riffen von devonischem und triadischem Alter zeigt eine rhythmische Schwankung in den sukzessiven Zementschalen. Die Schwankung der geochemischen Parameter reflektiert eine Änderung der Salinitätsbedingungen. Dies wird unter der Annahme erklärt, daß die Ausfüllung der Hohlräume zuerst in einem halbgeschlossenen, später dann in einem relativ geschlossenen System stattfindet. Die Faktorenanalyse bestätigt diese Hypothese.

Die Mineralogie der gebildeten Zemente folgt der rhythmischen Salinitätsschwankung und daraus entstand zunächst eine Wechsellagerung von calcitischen und aragonitschen Zementen.

Über Inversion und Sammelkristallisation bildet sich während der späteren Diagenese der fibröse Calcit, dessen rhythmische Gefügeabfolge von der ursprünglichen Mineralogie der Zemente diktiert wird. Als letzte Zementgeneration folgt blockiger Calcit aus ionenarmen Lösungen, wobei keine Umwandlung dieser Zementphase mehr erfolgt.

Aus der Faktorenanalyse aller geochemischen Parameter ergeben sich drei Faktorengruppen, die die Salinität, Temperatur und ursprüngliche Bildungsmineralogie charakterisieren.

Literatur

ANGINO,E.E. & BILLINGS,G.K. (1972): Methods in Geochemistry and Geophysics, 7 Atomic Absorption Spectrometry in Geology. 191 S. Elsevier publishing Comp.Amsterdam.

BATHURST,R.G.C. (1975): Carbonate Sediments and their diagenesis. Developments in Sedimentology, vol.12, 2nd,Ed., 658pp. Elsevier Publishing Comp.Amsterdam.

BAUSCH,W.M. (1968): Outlines of Distribution of Strontium in Marine Limestones. In: FRIEDMAN,G.M.(ed.) Recent Developments in Carbonate Sedimentology in Central Europe, 106-115

BERNER,R.A. (1966): Chemical diagenesis of some modern carbonate sediments. Am.J.Sci. 264, 1-36.

BERNER,R.A. (1971): Principles of Chemical Sedimentology, 240pp. McGraw-Hill, New York, N.Y.

BISCHOFF,G.L. (1968): Kinetics of calcite nucleation: Magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis. J.Geophys.Res., 73, 3315-3321.

BRICKER,O.P.(ed.) (1971): Carbonate Cements, 376pp. Baltimore, Md., Johns Hopkins press.

CHAVE,K.E. (1954): Aspects of the biogeochemistry of magnesium. Jour.Geol.62, 266-283, 587-599.

CHEVALIER,J.P. (1973): Geomorphology and Geology of Coral Reefs in French Polynesia.In: JONES,O.A. & ENDEAN,R. (eds.) Biology and Geology of Coral Reefs, vol.1.113-141, Academic Press. New York.

CHILINGAR,G.V., BISSEL,H.J. and FAIRBRIDGE,R.W. (eds.) (1967): Carbonate Rocks- Origin, Occurence and Classification. 471pp. Elsevier Publ. Comp. Amsterdam.

CHILINGAR,G.V., BISSEL,H.G. and WOLF,K.H. (1967): Diagenesis of Carbonate Rocks. In: LARSEN,G. & CHILINGAR,G.V. (eds.) Diagenesis in Sediments, 179-322. Elsevier Publ. Comp. Amsterdam

CLARKE,F.W., & WHEELER,W.C. (1917): The inorganic constituents of marine invertebrates. U.S.Geol.Surv. Profess.Papers 102, 56pp.

CLARKE,F.W. & WHEELER,W.C. (1922): The inorganic constituents of marine invertebrates. U.S.Geol.Surv. Profess.Papers 124, 62 pp.

COTTER,E. (1966): Limestone diagenesis and dolomitisation in Mississippian carbonate banks in Montana. J.Sediment-Petrol. 36, 764-774.

COTTON, F.A. & WILKINSON,G. (1974): Anorganische Chemie, 1235 S. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße.

DEER,W.A. HOWIE,R.A. and ZUSSMAN,J. (1962): Rock-Forming Minerals, 5 371pp. Longmans, London,

DANA,J.D., (1872): Corals and coral islands Dodd and Mead, New York.

DARWIN,C., (1851): The structure and distribution of coral reefs, - Smith Elder and Co., London.

DUNHAM,R.J. (1962): Classification of Carbonate Rocks according to depositional texture.In: HAM,W.E. (ed.) Classification of Carbonate Rocks. Am.Ass. Petrol. Geologists, Mem.1, 108-121.

EMRICH,D., EHHALT,D.H. and VOGEL,J.C. (1970): Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. Earth and Planet. Sci. Letters 8, 363-371.

EPSTEIN,S. & MAYEDA,T. (1953): Variation of O^{18} content of waters from natural sources. Geochim. et Coschim. Acta 4, 213-224.

FLÜGEL,E. & TIETZ,G.F. (1971): Red Limestones in the Kirchbruch Quarry, Adnet (Salzburg). In: MÜLLER,G. (ed.) Sedimentology of parts of Central Europe, 187-192.

FLÜGEL,H.W. & WEDEPOHL,K.H. (1967): Die Verteilung des Stronitums in oberjurassischen Karbonatgesteinen der Nördlichen Kalkalpen. Contr. Mineral. and Ptrol. 14, 229-249.

FOLK,R. (1962): Spectral subdivision of limestone types. In: HAM,W.E. (ed.) Classification of Carbonate Rocks. Am.Ass.Petrol.Geologists, Mem. 1,62-84.

GINSBURG,R.N., SHINN,E.A., and SCHROEDER,J.H. (1967): Submarine cementation and internal Sedimentation within Bermuda reefs - Geol.Soc.America Spec. Paper, 115, 78-79.

GINSBURG,R.N., SHINN,E.A. and SCHROEDER,J.H. (1971): Recent Synsedimentary cementation in subtidal Bermuda reefs: In: BRICKER,O.P. (ed.) Carbonate Cements: Johns Hopkins University Press, Baltimore, 54 - 59.

GÖKDAĞ,H. (1974): Sedimentpetrographische und Isotopenchemische (O^{18},C^{13}) Untersuchungen im Dachsteinkalk (Obernor-Rät) der Nördlichen Kalkalpen. Dissertation, Marburg, 156 S.

GORDON,C.M., CARR, R.A. and LARSON,R.E. (1970): The Influence of environmental factors on the sodium and manganese content of barnacle shells. Limnol. Oceanog. 15, 461-466.

GRAF,K.K. (1964): Geochemical Diagnosis of Facies. Proceedings of the Yorkshire Geological Society, vol.34, Part 4, No.23, 469-521.

GRAF,K.K., KLEIN,K., KREHER,A., ROSSWURM,H. und WENZEL,G. (1965): Versuche zur geochemischen Fazies-Diagnostik. Chemie der Erde, 24, 115-146.

HARRIS,R.C., PILKEY,O.H. (1966): Temperature and Salinity Control on the Concentration of skeletal Na, Mn and Fe in Dendraster excentricus. Pacific. Sci. 20, 235-238.

HATHAWAY,J.C. & DEGENS,E.T. (1969): Methane-derived marine carbonates of Pleistocene age. Science, 165, 690-692.

HUDSON, J.D. (1975): Carbon Isotopes and Limestone Cements. Geology, 3, 19-22.

JOHNSTON,F. & WILLIAMSON, E.D. (1916): The role of inorganic agencies in the deposition of calcium carbonate. J.Geol., 24, 729-750.

JÖRESKOG,K.G., KLOVAN,J.E. and REYMENT,R.A. (1976): Geological Factor Analysis. 178,pp. Elsevier Publ. Comp. Amsterdam.

KEITH,M.L. & WEBER,J.N. (1964): Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. Geochim. et Cosmochim. Acta, 28 , 1787-1816.

KENDALL,A.C. & TUCKER,M.E. (1973): Radiaxial fibrous calcite: a replacement after acicular carbonate. Sedimentology, 20, 365-389.

KINSMAN,D.J.J. (1969): Interpretation of Sr^{2+} concentrations in carbonate minerals and rocks. J.Sediment. Petrol. 39, 486-508.

KINSMAN,D.J.J. & HOLLAND,H.D. (1969): The co-precipitation of cations with $CaCO_3$.IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16°C and 96°C Geochim. et Cosmochim. Acta, 33, 1-17.

KITANO,Y. & KANAMORI,N. (1966): Synthesis of Magnesian Calcite at low temperatures and pressures. Geochem. J., 1, 1-10.

KREBS,W. (1966): Der Bau des oberdevonischen Langenaubach-Breitscheider Riffes und seine weitere Entwicklung im Unterkarbon (Rheinisches Schiefergebirge). Abh. Senckenberg. naturforsch. Ges., 511.

KREBS,W. (1969): Void-Filling Cementation in Fore-Reef Limestones (Germany). Sedimentology, 12, 279-299.

KREBS,W. (1971): Devonian Reef Limestones in the Eastern Rhenish Schiefergebirge. In: MÜLLER,G. (ed.). Sedimentology of parts of Central Europe., 45-81.

LAND, L.S. (1972): Comparative geochemistry of Recent marine dolomites and Pleistocene (meteoric) dolomites. Unpubl.ms., 2pp. Angeführt nach MILLIMAN (1974).

LAND,L.S., & GOREAU,T.F. (1970): Submarine Lithification of Jamaican reefs - Jour.Sed.Petrology, 40 457-462.

LAND,L. & HOOPS,G. (1973): Sodium in Carbonate Sediments and rocks: a possible index to the salinity of diagenetic solution. J.Sediment. Petrol. 43, 614-617.

LIPPMANN,F. (1968): L'influence du magnésium sur la formation de la calcite et de l'aragonite. In: KUBLER,B. SCHAER,J.-P. (eds.) Texte de trois conférence de Mr.Lippmann. Univ.Neuchatel, Neuchatel, 7-13.

LOWENSTAM,H.A. (1961): Mineralogy, O^{18}/O^{16} ratios and Strontium contents of recent and fossil Brachiopods and their bearing on the history of the oceans. J.Geol. 69, 241-260.

McREA,J.M. (1950): On the isotopic chemistry of Carbonates and a palaeotempearture scale. J.Phys.Chem.18, 849.

MELLOR,J.W. (1923): A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 3, 927 pp. Longmans, Green, London

MILLIMAN,J.D. (1974): Marine Carbonates., 375pp., Springer, Berlin.

MONAGHAN,P.H. & LYTLE,M.A. (1956): The origin of calcareous Ooliths. J.Sediment.Petrol.26, 111-118.

MOORE,C.H., Jr. & BILLINGS,G.K. (1971): Preliminary model of beach rock formation, Grand Cayman Island, B.W.I., In:BRICKER,O.P. (ed.) Carbonate Cements, The Johns Hopkins Univ.Studies in Geology, No.19, 40-45.

MORRIS,R.W. & KITTELMAN,L.R. (1967): Piezoelectric property of Ooliths. Science, 158, 368-370.

NEWELL,N.D. (1955): Depositional fabric in Permian reef Limestones. J.Geol., 63, 301-309.

NIGGLI,P. (1952): Gesteine und Minerallagerstätten, 2, Birkhäuser, Basel, 557 S.

ODUM,H.T. (1957): Biochemical deposition of strontium. Inst.Marine Sci. Publ. 4, 38-114.

PAEKELMANN,W. (1913): Das Oberdevon des Bergischen Landes. Abh. preuss. geol. Landesamt, 70.

PAEKELMANN,W. (1922): Der mitteldevonische Massenkalk des Bergischen Landes. Abh. preuss. geol.Landesamt. 91.

PEARSON,J. (1901): on lines and planes of closest fit to a system of points in space. Philos. Mag., 2, 557-572.

PILKEY,O.H. & HOWER,J. (1960): The effect of environment on the concentration of skeletal magnesium and strontium in Dendraster. J.Geol.68, 203-215.

PRAY,L.C. (1960): Compaction in calcilutites. Bull. Geol.Soc. Am., 71 (Abstract).

PRAY,L.C. (1969): Micrite and carbonate cement: genetic factors in Mississippian bioherms. J.Palaeontol., 43, 895 (Abstract).

ROBINSON,M. & CLAYTON,R.N. (1969): Carbon-14 fractionation between aragonite and calcite. Geochim. et Cosmochim. Acta, 33, 997-1002.

RODIER,J. (1975): Analysis of water, 926, pp. Wiley, New York.

RUCKER,J.B. & VALENTINE,J.W. (1961): Salinity response of trace elements concentration in Crassostrea Virginica. Nature, 190, 1099-1100.

SARNTHEIM,M. (1965): Sedimentologische Profilreihen aus den mitteltriadischen Karbonatgesteinen der Kalkalpen nördlich und südlich von Innsbruck.-Verh. Geol. Bundesanst. 1965, 119-162.

SCHROEDER,J.H. (1969): Experimental dissolution of calcium, magnesium and strontium from recent biogenic carbonates: a model of diagenesis.- J.Sediment. Petrol., 39, 1057-1073.

SCHROEDER,J.H. (1974): Carbonate Cements in Recent Reefs of the Bermudas and Bahamas - Keys to the past? Annales de la Société Geologique de Belgique, 97, 153-158.

SCHROEDER,J.H., DWORNIK,E.J. and PAPIKE,J.J. (1969): Primary protodolomite in echinoid skeletons.-Geol. Soc.Am.Bull., 80, 1613-1616.

SCHROEDER,J.H. & SIEGEL, F.R. (1969): Experimental dissolution of calcium, magnesium and strontium from Holocene biogenic carbonates: a model of diagenesis.- Bull.Am.Assoc. Petrol. Geologists, 53, 741 (Abstract).

SCHWARZ,A. (1927): Wachstum, Absterben und Diagenese eines paläozoischen Korallenriffes. Nach Untersuchungen an Lahnmarmor-Platten von Wirbelau.- Senckenbergiana, B. 9 H.2, 49-64.

SCOFFIN,T. & GARRET,P. (1974): Processes in the formation and preservation of internal structure in Bermuda Patch Reefs.- Proceedings of the second international Coral Reef Symposium, 2. Great Barrier Reef Committee, Brisbane, Dec. 1974, 429-448.

SHARMA,T. & CLAYTON,R.N. (1965): Measurement of O^{18}/O^{16} ratios of total oxygen of carbonates.-Geochim. et Cosmochim. Acta, 29, 1347-1353.

SHEARMAN,D.H. & SHIRMOHAMMADI,N.H. (1969): Distribution of strontium in dolomites from the French Jura.- Nature, 223, 606-608.

SIEGEL,F.R. (1960): The effect of strontium on the aragonite - calcite ratios of pleistocen corals.- J.Sediment.Petrol. 30, 297-304.

STROMEYER,F. (1813): De arragonite eiusque differentia a spathocalcareo rhomboidali chemica.- Comment. Soc. Reg.Sci. Göttingensis, 2, 1-36.

TAN.F.C. & HUDSON,J.D. (1974): Isotopic studies on the palaeoecology and diagenesis of the Great Estuarine Series (Jurassic) of Scotland.-Scott.J.Geol., 10, 91-128.

TARUTANI,T., CLAYTON,R.N. and MAYEDA,T.K. (1969): The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope formation between calcium carbonate and water, Geochim. Cosmochim. Acta.-17, 201-208.

TUREKIAN,K.K. (1964): The marine geochemistry of strontium. Geochim. et Cosmochim. Acta., 28, 1479-1496.

TUREKIAN,K.K. & WEDEPOHL,K.H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. Bull.Geol.Soc.America, 72, 175.

ÜBERLA,K. (1968): Faktorenanalyse, 398 S. Springer, Berlin, Heidelberg.

VEIZER,J. & DEMOVIČ,R. (1974): Stronitum as a tool in facies analysis.- J.Sediment. Petrol., 44, 93-115.

VEIZER,J., LEMIEUX,J., JONES,B., GIBLING,M. and SAVELLE,J. (1977): Sodium: Palaeosalinity indicator in ancient carbonate rocks.- Geology, 5, 177-179.

VIDAL,H. (1953): Neue Ergebnisse zur Stratigraphie und Tektonik des Nordwestlichen Wettersteingebirges und seines Nördlichen Vorlandes. Geologica Bavarica, 17, 56-88.

VOGEL,J.C. (1959): Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süßwasser-Kalkablagerungen.-Geochim. et Cosmochim. Acta. 16, 236-242.

WELZ,B. (1975): Atom-Absorptions-Spektroskopie. Zweite Auflage, 296 S. Verlag Chemie.

WHITE,A.T. (1977): Sodium and Potassium coprecipitation in aragonite. Geochim. et Cosmochim. Acta, 41, 613-625.

WOLF,K.H. (1963): Syngenetic to Epigenetic Processes, Palaeoecology and Classification of Limestones of Central New South Wales, Thesis, University of Sydney, Sydney, N.S.W. (Angeführt nach CHILINGAR, 1974).